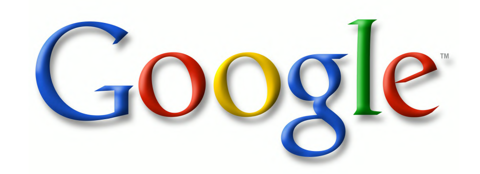
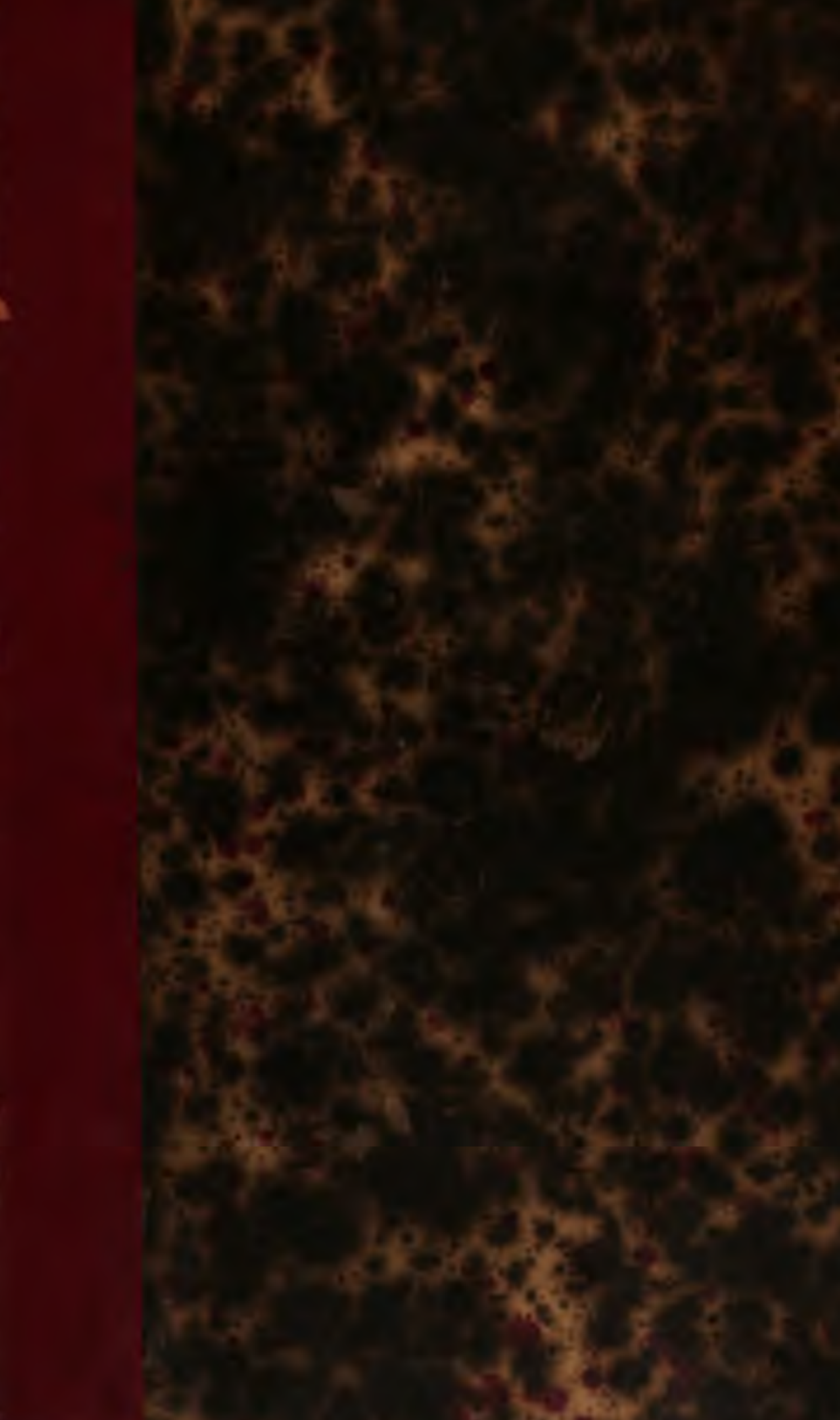





SIGILLVM ACADEMIÆ HARVARDIANÆ IN NOV: ANG:
CHRISTO ET ECCLESIÆ



TRAITÉ

D'ANALYSE CHIMIQUE

PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES.

PARIS. — IMPRIMERIE DE L. MARTINET, RUE MIGNON, 2.

TRAITÉ

D'ANALYSE CHIMIQUE

PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES

COMPRENANT

L'ANALYSE DES GAZ ET DES MÉTAUX,
LA CHLOROMÉTRIE, LA SULFHYDROMÉTRIE, L'ACIDIMÉTRIE,
L'ALCALIMÉTRIE, LA SACCHARIMÉTRIE, ETC.,

PAR

A.-B. POGGIALE,
Professeur de chimie à l'École impériale de médecine et de pharmacie militaires,
Pharmacien en chef du Val-de-Grâce,
Membre de l'Académie impériale de médecine, etc.

Avec 171 figures intercalées dans le texte.

PARIS,
J.-B. BAILLIÈRE ET FILS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DE MÉDECINE,
Rue Hautefeuille, 19.

LONDRES,
H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET.

NEW-YORK,
H. BAILLIÈRE, 290, BROADWAY.

MADRID, C. BAILLY-BAILLIÈRE, CALLE DEL PRINCIPE, 11
1858

1860. May 28.
Gray Fund.

Fr 11 + ⅛ + Binding Fr 1.50 = $ 2.10

TRAITÉ
D'ANALYSE CHIMIQUE
PAR LA MÉTHODE DES VOLUMES.

INTRODUCTION.

Descroizilles apporta, il y a près de cinquante ans, un grand perfectionnement dans l'analyse alcalimétrique ; il substitua les volumes à la balance, et, par une méthode ingénieuse, à la portée de tous les manufacturiers, il détermina la richesse des potasses et des soudes, et rendit ainsi aux arts industriels un véritable service. Ce fut là le point de départ des méthodes d'analyse par les liqueurs normales.

Gay-Lussac employa des instruments plus commodes et donna une grande précision aux analyses alcalimétriques ; il étendit la méthode de Descroizilles aux essais des chlorures de chaux, de potasse et de soude, au dosage, par la voie humide, de l'argent, des sulfates, des chlorures, etc.

L'analyse des gaz, qui présentait autrefois tant de difficultés, a presque atteint son plus haut degré de perfection par l'application de la méthode des volumes et surtout de la belle loi de Gay-Lussac sur les combinaisons des gaz. En effet, cet illustre chimiste démontra, en 1805, que 100 volumes d'oxygène se combinent avec 200 d'hydrogène pour former de l'eau ; il prouva ensuite que les gaz s'unissent toujours dans des rapports simples, et qu'il existe également un rapport simple entre le volume du composé gazeux et celui des gaz avant leur combinaison.

Depuis une vingtaine d'années, plusieurs chimistes ont doté l'industrie, l'agriculture, la physiologie et l'analyse chimique d'un grand nombre de procédés fondés sur l'emploi des liqueurs titrées. Nous citerons, parmi ceux qui ont le plus contribué à donner cette direction aux méthodes analytiques, MM. Margueritte, Pelouze, Boussingault, Dupasquier, Mohr, Liebig, Péligot, Levol, Barreswil, Violette, Schlœsing, Ville, etc.

Les dosages volumétriques offrent des avantages incontestables dans un grand nombre de cas, et quelquefois ils fournissent des résultats plus rigoureux que la balance. Ainsi, l'analyse de la plupart des gaz ou des mélanges gazeux ne peut être effectuée que par cette méthode. La loi de Gay-Lussac sur la combinaison des gaz permet de corriger par le calcul les erreurs dues à l'expérience, et d'obtenir des résultats d'une grande précision. Le dosage du carbonate de potasse et du carbonate de soude, du chlore contenu dans les chlorures décolorants, de l'argent, du sucre, de l'acide sulfhydrique et des sulfures, des manganèses, du fer, du cuivre, etc., ne peut se faire exactement et rapidement que par l'emploi des liqueurs normales. Il n'est pas nécessaire, pour la plupart de ces essais, que l'opérateur soit initié aux procédés de la chimie analytique, et, dans les usines, tout le monde aujourd'hui sait les faire.

Les procédés ordinaires exigent, au contraire, un laboratoire, des appareils compliqués et de nombreuses opérations, telles que la précipitation, la filtration, le lavage, la dessiccation, la calcination, la pesée, pour lesquelles il faut beaucoup de temps, une longue habitude des manipulations chimiques et l'exactitude la plus scrupuleuse.

Qu'on ne croie pas cependant que je place en première ligne l'analyse par la méthode des volumes. Je pense, au

contraire, que, sous le rapport des recherches scientifiques, elle occupera longtemps encore le second rang. Les avantages de l'analyse quantitative par les pesées, et les services qu'elle a rendus à la science et à l'industrie elle-même, sont incontestables. En effet, c'est elle qui nous a permis de déterminer les lois suivant lesquelles les corps se combinent entre eux ; c'est elle qui est la base des théories chimiques, des nombres proportionnels et de la constitution des corps ; c'est elle encore qui, depuis cinquante ans, a été si utile aux arts chimiques, à l'agriculture et à la physiologie.

La balance fut, selon l'heureuse expression de M. Dumas, un réactif fidèle dont Lavoisier fit un usage constant, et qui guida ce grand chimiste dans tous ses travaux. C'est par l'emploi de ce précieux instrument que Lavoisier reconnut que dans la combustion l'oxygène est fixé, que les corps en brûlant augmentent de poids, et que dans toutes les réactions chimiques les corps employés pèsent autant que les produits formés. C'est à l'aide de la balance que M. Dumas a pu déterminer d'une manière rigoureuse la composition de l'air, de l'eau, de l'acide carbonique, et fixer les équivalents chimiques de l'hydrogène et du carbone.

Les analyses par les liqueurs normales reposent sur certaines réactions caractéristiques. A l'aide de dissolutions titrées on saisit le moment où l'action chimique est complète pour avoir la proportion des corps qu'on veut analyser. On emploie généralement cinq méthodes principales :

1° La saturation directe, comme dans le dosage des alcalis et des acides ;

2° L'oxydation du réactif employé, comme dans la chlorométrie ;

3° La réduction du réactif, comme dans le procédé de M. Margueritte pour le dosage du fer ;

4° Une double décomposition : tel est le dosage de l'argent par la voie humide ;

5° Enfin, la destruction du corps à analyser, comme dans la sulfhydrométrie.

De tous ces procédés, ceux qui se terminent par un changement de couleur instantané sont les plus certains. C'est ainsi que, dans une dissolution incolore de sel de fer au minimum, le permanganate de potasse communique au mélange une teinte rouge aussitôt que le sel de fer est peroxydé, et que la teinture d'iode produit une belle couleur bleue dans une solution incolore, contenant de l'amidon et un sulfure, dès que celui-ci est décomposé. Une goutte de chlorure de chaux décolore, dans les essais chlorométriques, une liqueur bleuie par le sulfate d'indigo.

Les procédés qui reposent sur la précipitation des corps sont généralement infidèles ; il faut cependant en excepter le dosage de l'argent par la méthode de Gay-Lussac, qui est très exact.

L'emploi de plusieurs liqueurs titrées offre de grands inconvénients, et toutes les fois que l'analyse volumétrique pourra se faire directement, on devra éviter l'intervention d'un second réactif. C'est ainsi que les essais alcalimétriques par le procédé de Gay-Lussac sont plus rapides et plus exacts que dans la *méthode par reste*, dans laquelle on ajoute un excès d'acide, qui est saturé ensuite par un alcali titré. Ce sont deux opérations, au lieu d'une, et par conséquent de nouvelles causes d'erreur.

Cependant la méthode par reste a l'avantage de s'appliquer au dosage d'un grand nombre de corps. Ainsi, l'action de l'acide sulfureux sur la dissolution d'iode a permis à M. Bunsen de déterminer le chlore, le brome, les hypo-

chlorites, les chromates, les chlorates, l'acide arsénieux, le fer et plusieurs autres substances.

En général, on doit préparer les liqueurs titrées de manière qu'elles contiennent 1 équivalent, $\frac{1}{10}$ ou $\frac{1}{100}$ d'équivalent de réactif pour 1000 centimètres cubes d'eau. Cependant j'ai mieux aimé multiplier le nombre des dissolutions normales que de modifier celles qui sont bien connues et dont on se sert depuis longtemps dans les laboratoires et dans les arts chimiques. D'un autre côté, la même liqueur fournit rarement des indications exactes, quand on l'applique au dosage d'un grand nombre de corps.

Dans toutes les analyses volumétriques il y a trois opérations fondamentales : la préparation de la liqueur titrée, la préparation de la substance, dont on veut faire l'analyse, et la saturation ou la destruction du réactif. On doit apporter le plus grand soin dans la détermination du titre de la liqueur, puisque tous les résultats ultérieurs seraient entachés d'erreur, si cette première épreuve n'était pas faite avec la plus grande exactitude. La solution normale doit être conservée dans des flacons bouchés à l'émeri, et quelquefois à l'abri de la lumière.

L'échantillon de la substance à essayer doit être prélevé sur la masse, de manière qu'il représente la richesse moyenne de celle-ci. On élimine ou l'on modifie les corps qui peuvent gêner l'analyse volumétrique, et l'on prépare, comme dans l'alcalimétrie, une dissolution pour plusieurs essais. Lorsqu'on verse la liqueur titrée dans la solution qui contient la substance à examiner, comme pour le dosage du fer, la quantité du corps à doser est en raison directe du volume de la liqueur normale employée. Si, au contraire, on verse, comme pour la chlorométrie, dans le réactif la substance à essayer, la proportion de celle-ci sera en raison inverse du nombre des divisions de la burette.

Nous avons réuni dans cet ouvrage les principaux procédés volumétriques publiés depuis cinquante ans dans les divers recueils scientifiques, et nous avons étudié avec une attention particulière l'analyse des gaz, l'alcalimétrie, l'acidimétrie, la chlorométrie, la sulfhydrométrie, le dosage des métaux, tels que le fer, le cuivre, l'argent, celui du sucre de canne, du sucre de lait, du glycose, de l'urée, etc. Nous avons vérifié la plupart des procédés décrits dans cet ouvrage, et nous avons respecté ceux qui sont sanctionnés par l'expérience et recommandés par de savants chimistes, tels que les procédés de Gay-Lussac, de MM. Boussingault, Pelouze et Margueritte pour le dosage des alcalis, du chlore, de l'argent, de l'ammoniaque, de l'acide azotique et du fer. Nous n'avons pas imité en cela un chimiste allemand qui a modifié les liqueurs titrées et les procédés opératoires de la plupart des analyses volumétriques; aussi ces procédés ainsi modifiés seraient-ils aujourd'hui, au moins en France, d'une application très difficile dans les arts industriels.

Nous avons fait tous nos efforts pour exposer les opérations analytiques avec la plus grande clarté, et nous avons l'espoir d'être compris, non-seulement des chimistes, des pharmaciens et des médecins, mais aussi des manufacturiers et des ouvriers eux-mêmes.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE PREMIER.

MESURES DE CAPACITÉ.

Le gouvernement français, ayant voulu, en 1789, ramener toutes les mesures de longueur, de capacité et de poids à un système unique et y introduire la division décimale, chargea l'Académie des sciences de ce travail. Celle-ci proposa, pour unité de mesure, la dix-millionième partie du quart du méridien terrestre. Cette unité, qui a été nommée *mètre*, égale 3 pieds 11 lignes 296. On a divisé ce mètre en dix parties, et chacune d'elles porte le nom de *décimètre ;* celui-ci a été subdivisé également en dix parties ou *centimètres*, et les centimètres en dix autres parties ou *millimètres*.

C'est de l'unité fondamentale des poids et mesures que dérivent les autres unités de mesure. Ainsi, l'unité de mesure de capacité est le décimètre cube, qui porte le nom de *litre*. Il renferme par conséquent mille fois le poids d'un centimètre cube d'eau distillée, prise à son *maximum* de densité, c'est-à-dire 1000 grammes. Le litre est divisé en 10 *décilitres*, et le décilitre en 10 *centilitres*. 10 litres forment un *décalitre*, et 10 décalitres un *hectolitre*.

Le tableau suivant donne les diamètres et les hauteurs des mesures de capacité, en millimètres :

	Diamètre.		Hauteur.
Le litre	86,0	....	172,1
Le demi-litre............	68,3	....	136,6
Le double décilitre.......	50,3	....	100,6
Le décilitre	39,9	....	79,9
Le demi-décilitre........	31,7	....	63,4
Le double centilitre......	24,4	....	46,7

Dans les arts, on mesure le volume des corps au mètre cube, au décimètre cube ou au centimètre cube. On passe facilement de l'une de ces mesures à l'autre, en se rappelant que le mètre cube vaut 1000 décimètres cubes, et le décimètre cube 1000 centimètres cubes. Ainsi, les cubes augmentent ou diminuent par 1000, lorsque leurs côtés augmentent ou diminuent par 10. Du reste, pour évaluer un volume quelconque, il suffit de le calculer suivant ses dimensions, longueur, largeur et hauteur, exprimées par une seule et même unité. Si l'on prend, par exemple, le mètre pour unité, le volume sera exprimé en mètres cubes ; si c'est le millimètre, on aura des millimètres cubes.

CHAPITRE II.

DENSITÉ DES GAZ ET DES LIQUIDES.

La densité des corps est le rapport du poids au volume : ainsi, P étant le poids d'un corps et V son volume, le poids spécifique sera $\frac{P}{V}$. Lorsqu'on opère sur des volumes égaux, il suffit de peser les corps, et les densités sont entre elles comme les poids ; mais si l'on opère sur des poids égaux, les densités sont en raison inverse des volumes. On est convenu de rapporter le poids spécifique des liquides à celui de l'eau et le poids spécifique des gaz à celui de l'air atmosphérique, et l'on représente par 1000 la densité de l'eau et de l'air.

ARTICLE PREMIER. — DENSITÉ DES LIQUIDES.

On peut employer deux méthodes pour déterminer la densité des liquides : la première consiste à comparer les

poids sous le même volume; la seconde, à comparer les volumes sous le même poids. La première, qui conduit à des résultats d'une grande précision, exige beaucoup d'habileté, une bonne balance et un peu plus de temps. La seconde, ou la méthode par immersion, est plus facile et plus prompte; mais elle fournit des résultats moins précis. La première est adoptée par les savants, celle-ci par l'industrie.

Pour déterminer la densité d'un corps liquide par la première méthode, on prend un petit flacon de verre mince et léger, ayant un bouchon bien rodé et foré (fig. 1) ou creusé à la lime d'une simple rainure *r* (fig. 2); on le pèse, puis on le remplit d'eau distillée, et on le pèse de nouveau. On connaît ainsi le poids du volume d'eau qu'il contient. On le remplit ensuite du liquide dont on veut connaître la densité, et l'on note le poids de ce liquide. Si l'on représente par 1000 la densité de l'eau, par p le poids de l'eau, par p' le poids du liquide et par x la densité cherchée on aura :

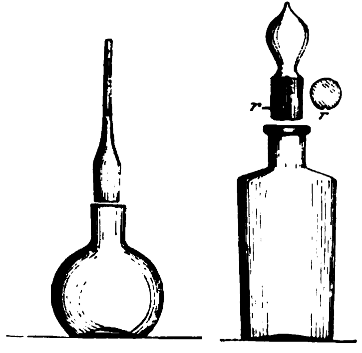


Fig. 1. Fig. 2.

$$p : p' :: 1000 : x.$$

Le verre du flacon pouvant se dilater et les liquides eux-mêmes changeant de volume avec la température; les résultats obtenus doivent être corrigés, en ramenant à 0° la température des liquides.

On peut employer une autre méthode basée sur le principe d'Archimède. Supposons, par exemple, que l'on veuille

connaître la densité de l'éther par rapport à l'eau ; on prendra un corps solide plus dense que ces deux liquides, puis on le pèsera dans l'air, dans l'eau et dans l'éther. Les volumes d'eau et d'éther déplacés étant les mêmes, le rapport de leur poids est égal au rapport de leur poids spécifique.

Nous inscrivons dans le tableau suivant la densité de plusieurs liquides ; nous aurons besoin de le consulter plus tard :

Table des densités de divers liquides.

Eau distillée	1,000
Éther sulfurique	0,735
Alcool absolu	0,797
Aldéhyde	0,805
Alcool méthylique	0,820
Alcool amylique	0,827
Alcool à 85° centésimaux	0,863
Essence de térébenthine	0,870
Éther nitrique	0,911
Éther hydrochlorique	0,914
Éther acétique	0,917
Huile d'olive	0,915
Huile d'amandes douces	0,917
Vin de Bourgogne	0,921
Alcool faible, eau-de-vie à 22°	0,923
Ammoniaque liquide à 22°	0,923
Huile de pavot	0,928
Huile de lin	0,940
Huile de ricin	0,940
Vin de Bordeaux	0,994
Vinaigre blanc d'Orléans	1,013
Vin de Malaga	1,022
Eau de mer	1,026
Lait de chèvre	1,024
Lait de vache	1,030
Lait de brebis	1,040
Vin de Madère	1,048
Acide acétique le plus concentré	1,063
Acide hydrochlorique à 22°	1,180

Acide azotique	1,217
Sulfure de carbone	1,293
Acide sulfureux anhydre (à — 20°,48)	1,491
Chloroforme	1,525
Acide sulfurique	1,841
Bichlorure d'étain	2,267
Brome	3,187
Mercure	13,598

Tous les liquides augmentent de volume sous l'influence de la température, mais l'eau présente une exception remarquable ; si l'on élève sa température au-dessus de 0°, elle se contracte au lieu de se dilater, et elle éprouve un *maximum de contraction* à 4°. A partir de ce point sa dilatation augmente avec la température. Le tableau suivant comprend les résultats intéressants obtenus par M. Despretz :

TEMPÉRATURE.	VOLUMES.	DENSITÉS.	TEMPÉRATURE.	VOLUMES.	DENSITÉS.
—9	1,0016311	0,998371	15	1,0008751	0,999125
—8	1,0013734	0,998628	20	1,00179	0,998213
—7	1,0011354	0,998865	25	1,00293	0,997078
—6	1,0009184	0,999082	30	1,00433	0,995688
—5	1,0006987	0,999302	35	1,00593	0,994104
—4	1,0005619	0,999437	40	1,00773	0,992329
—3	1,0004222	0,999577	45	1,00985	0,990246
—2	1,0003077	0,999692	50	1,01205	0,988093
—1	1,0002138	0,999786	55	1,01445	0,985756
0	1,0001269	0,999873	60	1,01698	0,983303
1	1,0000730	0,999927	65	1,01967	0,980709
2	1,0000331	0,999966	70	1,02255	0,977947
3	1,0000083	0,999999	75	1,02562	0,975018
4	1,0000000	1,000000	80	1,02885	0,971959
5	1,0000082	0,999999	85	1,03225	0,968757
6	1,0000309	0,999969	90	1,03566	0,965567
7	1,0000708	0,999929	95	1,03925	0,962232
10	1,0002684	0,999731	100	1,04315	0,958634

ARTICLE II. — ARÉOMÈTRES.

Les aréomètres sont de petits instruments destinés à faire connaître la densité des liquides, dans lesquels on les



Fig. 3.

plonge. On distingue les aréomètres en aréomètres à volume constant et à poids variable, comme celui de Nicholson, (fig. 3), et en aréomètres à poids constant et à volume variable, comme le pèse-acide. Dans les laboratoires on se sert particulièrement de ce dernier.

L'aréomètre à volume variable est fondé, comme l'autre, sur ce principe : qu'un corps flottant sur un liquide en déplace un volume dont le poids est égal au sien propre. Le poids de l'instrument ne varie pas; mais celui-ci s'enfonce plus ou moins dans les liquides suivant leur densité. Ces aréomètres sont formés d'une sphère vide, d'une petite sphère pleine de mercure ou de petits plombs destinés à lester l'instrument, et d'une tige mince, égale, cylindrique, dans laquelle on fixe avec soin une bande de papier pour inscrire les divisions, qui indiquent les densités (fig. 4). Pour graduer les aréomètres à poids constant et à volume variable, on les plonge dans l'eau distillée, et l'on marque 0 au point d'affleurement. On plonge alors l'instrument dans une solution de 85 parties d'eau et de 15 parties de sel marin bien pur, et l'on marque 15 au point de la tige qui affleure le liquide ; on divise alors cet espace en 15 parties, et l'on reporte au-dessus et au-dessous la même graduation. Tous les degrés sont égaux et se comptent de haut en bas. La densité des liquides plus pesants que l'eau est donnée par les degrés placés au-dessous de 0, et celle des liquides plus légers par les degrés placés au-dessus.

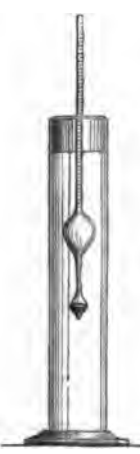


Fig. 4.

Un aréomètre ainsi construit pourrait servir à déterminer la densité de tous les liquides, mais comme il aurait une tige trop longue, on préfère avoir des aréomètres particuliers pour les liqueurs denses et pour les liqueurs légères. Le 0 des premiers se trouve à la partie la plus élevée de la tige, celui des autres touche la sphère remplie d'air. On a construit ainsi des aréomètres pour les acides de 0 à 70 degrés, pour les sels, de 0 à 40 degrés, pour les sirops de 20 à 36, pour le lait, pour le vin, pour le moût de raisin, pour l'urine, etc.

Ces aréomètres sont d'autant plus sensibles que le tube est plus fin et plus léger. On doit prendre le degré au niveau réel du liquide, au-dessous de la courbure qui est produite par l'effet de la capillarité.

L'aréomètre de Baumé est le même que celui que nous venons de décrire pour les liquides plus denses que l'eau, mais pour les liquides plus légers son point de départ n'est pas le même. Nous ferons connaître plus loin cette modification, ainsi que l'aréomètre de Cartier et l'alcoomètre de Gay-Lussac.

Les aréomètres font connaître si un liquide est aussi dense ou plus dense qu'un autre, mais ils n'indiquent pas la densité réelle de ces liquides. Cependant ces instruments satisfont aux besoins les plus ordinaires des arts.

Quelques observateurs ont cherché à établir une coïncidence entre les densités des liquides et les degrés de l'aréomètre de Baumé et de l'aréomètre de Gay-Lussac. Nous donnons ici les densités qui correspondent aux degrés de Baumé et nous ferons connaître dans la suite les rapports de la densité et des degrés de l'alcoomètre.

Rapport des degrés du pèse-acide et de la densité.

DEGRÉS.	DENSITÉS.	DEGRÉS.	DENSITÉS.	DEGRÉS.	DENSITÉS.
0	1000	25	1210	50	1530
1	1007	26	1221	51	1546
2	1014	27	1231	52	1563
3	1022	28	1242	53	1580
4	1029	29	1252	54	1597
5	1036	30	1262	55	1615
6	1044	31	1273	56	1634
7	1052	32	1286	57	1662
8	1060	33	1296	58	1671
9	1067	34	1309	59	1691
10	1075	35	1320	60	1711
11	1083	36	1332	61	1732
12	1091	37	1345	62	1753
13	1100	38	1357	63	1774
14	1108	39	1370	64	1796
15	1116	40	1383	65	1819
16	1125	41	1397	66	1842
17	1134	42	1410	67	1872
18	1143	43	1424	68	1897
19	1152	44	1438	69	1921
20	1161	45	1453	70	1946
21	1171	46	1463	71	1974
22	1180	47	1483	72	2000
23	1190	48	1498	73	2031
24	1199	49	1514	74	2059

ARTICLE III. — DENSITÉ DES GAZ.

Pour déterminer la densité des gaz on prend un ballon muni d'un robinet, on y fait le vide, puis on le pèse. On ouvre ensuite le robinet, on y laisse rentrer l'air et on le pèse encore. On le remplit après du gaz dont on veut connaître la densité, et par une nouvelle pesée on a le poids de ce gaz. Si le vide était parfait et si l'on opérait à la même température et à la même pression pour les trois pesées, on aurait les rapports de poids d'un même volume, en établissant la proportion suivante :

$$P : P' :: 1 : x.$$

P représente le poids de l'air, P' le poids du gaz, 1 la densité de l'air et x la densité du gaz.

Mais il faut tenir compte de la température de l'air ambiant et du ballon, de la pression atmosphérique, du poids de l'air déplacé, de la pression, du poids de l'air qui reste dans le ballon et du poids apparent du ballon donné par l'expérience, afin de pouvoir faire les corrections nécessaires.

Les corrections relatives à la dilatation du verre, du gaz et de l'eau, l'application de la loi de Mariotte peuvent donner des erreurs dans le même sens et conduire, suivant MM. Dumas et Boussingault, à des résultats qui manquent d'exactitude. Voici quelle est la marche que ces deux savants chimistes ont suivie avec un grand succès dans la détermination de la densité de quelques gaz.

On fait arriver dans un ballon vide, à l'aide d'un tube, le gaz pur et sec, et on règle sa production et son introduction dans le ballon de manière qu'il y ait toujours dans l'appareil qui sert à le produire et à le purifier une pression supérieure à la pression ordinaire. Lorsque le ballon est plein de gaz, on y fait le vide et on le remplit de nouveau.

On procède alors à la pesée du ballon plein de gaz, à celle du ballon vide, à celle du ballon plein d'air sec, et l'on obtient ainsi le poids du gaz et le poids d'un volume égal d'air.

Dans cette méthode ingénieuse il n'est pas nécessaire de connaître la tension exacte du gaz dans le ballon vide. La pression du gaz et celle de l'air étant égales à celle de l'atmosphère, on les mesure sur le baromètre lui-même.

Pour connaître exactement la température du gaz et celle de l'air, MM. Dumas et Boussingault placent dans le ballon

un thermomètre, qui permet de lire les centièmes de degré. La tige de ce thermomètre est reçue dans un tube de verre interposé entre la douille et le robinet de ce ballon.

Le ballon est mis en équilibre de température dans une enceinte ou cave artificielle formée par un grand vase cylindrique de zinc à double paroi CC (fig. 5). L'ouverture de la cave N M est fermée par un couvercle mobile dans l'épaisseur duquel se trouve une couche d'eau de 2 décimètres. L'espace annulaire que les deux parois laissent entre elles est rempli d'eau dont on détermine exactement la température, à l'aide des deux thermomètres VV, engagés dans deux tubulures, qui servent également pour l'introduction de l'eau. Le thermomètre qui se trouve dans l'intérieur du ballon indique la température du gaz dans la partie visible de son échelle.

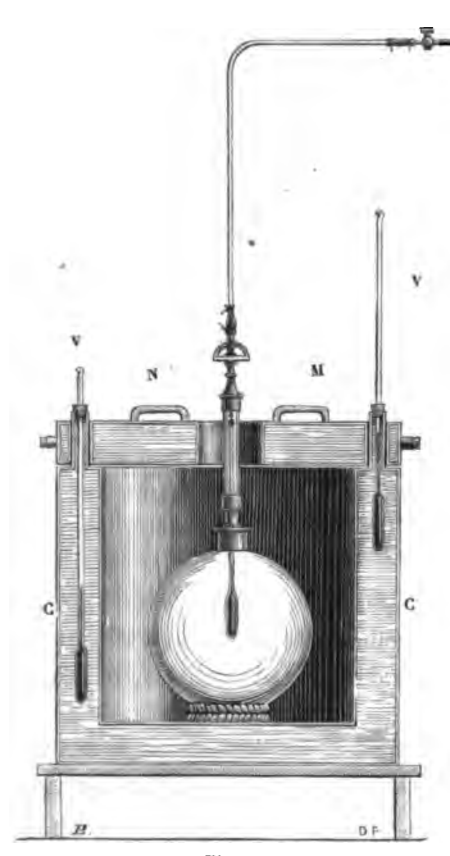


Fig. 5.

Lorsque les deux thermomètres sont d'accord à trois

ou quatre centièmes de degré près, on pèse le ballon; il devient inutile de pousser la précision plus loin. On connaît donc, à l'aide des précautions que nous venons d'indiquer, la pression du gaz et sa température.

Pour avoir le poids exact du ballon, M. Regnault a évité, par un artifice très simple, les erreurs qui proviennent des changements dans l'air au milieu duquel on le pèse. Au lieu de faire équilibre à ce ballon au moyen de poids placés sur l'autre plateau de la balance, il se sert d'un second ballon hermétiquement fermé et qui présente le même volume extérieur que le premier ballon. On accroche le second à l'autre plateau de la balance, de manière que les deux ballons flottent dans la même couche d'air et en déplacent exactement le même volume. Toutes les variations qui surviennent dans l'air, telles que les changements de température et de pression, agissent de la même manière sur les deux ballons, et l'on n'a plus à se préoccuper du thermomètre, du baromètre et de l'hygromètre.

On évite également, par cette méthode, les erreurs provenant de la quantité d'eau variable, qui se condense à la surface du verre. On peut admettre, en effet, que les deux ballons condensent la même quantité d'humidité, quand ils sont plongés dans le même air pendant un temps suffisant.

M. Regnault met le ballon, après l'avoir rempli de gaz, dans un vase de zinc (fig. 6), dans lequel il l'enveloppe complétement de glace fondante. On évite ainsi, comme dans le procédé de MM. Dumas et Boussingault, la correction relative à la température. On lave avec de l'eau le ballon sorti de la glace, et, après l'avoir essuyé, on le suspend au crochet de la balance. Mais il faut attendre souvent deux ou trois heures pour que le ballon se mette en équilibre de

température avec l'air ambiant et pour que le verre se recouvre de la quantité normale d'humidité.



Fig. 6.

Il importe beaucoup d'opérer sur des gaz parfaitement purs. Ainsi, MM. Dumas et Boussingault, dans la détermination de la densité de l'oxygène, ont purifié ce gaz en le faisant passer à travers des tubes ou flacons garnis de potasse liquide, et l'ont desséché à l'aide de l'acide sulfurique concentré et pur contenu dans des tubes que le gaz traversait également.

ARTICLE IV. — Densité des vapeurs.

La ensité d'une vapeur est le rapport entre le poids

d'un certain volume de cette vapeur et celui d'un volume égal d'air dans les mêmes conditions de température et de tension.

On emploie, pour déterminer la densité des vapeurs, la méthode de Gay-Lussac et celle de M. Dumas.

La première consiste à déduire la densité de la vapeur du volume qu'elle prend comparativement à celui du liquide qui la produit. L'appareil de Gay-Lussac se compose (fig. 7) d'une cloche graduée, étroite et haute, qui est renversée dans une marmite de fonte pleine de mercure, et qui est enveloppée d'un manchon de verre plongeant profondément dans ce liquide. Le manchon est plein d'eau ou d'huile dont la température est indiquée par un thermomètre. L'appareil étant ainsi disposé, on emplit de petites ampoules de verre très mince, on les ferme à la lampe et on les pèse pour avoir le poids du liquide introduit. On fait alors passer une ampoule dans la cloche graduée, et l'on chauffe jusqu'à ce que cette ampoule se brise par la dilatation du liquide qu'elle contient. La vapeur qui se forme déprime le mercure, et, comme la cloche est graduée, on peut en



Fig. 7.

apprécier facilement le volume. Il est nécessaire que tout le liquide contenu dans l'ampoule soit vaporisé.

La température de la vapeur est donnée par un bon thermomètre, qui plonge dans le liquide du manchon, et sa pression est égale à la hauteur du baromètre, diminuée de celle du mercure qui reste dans la cloche. Pour avoir la densité de la vapeur, on calcule le poids d'un volume d'air égal à celui de la vapeur, sous la même température et la même pression, et l'on divise ensuite son poids par celui de l'air.

C'est par cette méthode que Gay-Lussac a trouvé qu'à 100 degrés et à la pression de $0^m,760$, l'eau prend, en se transformant en vapeur, un volume 1696,4 fois plus grand qu'à l'état liquide ; qu'un volume de vapeur d'eau, à 100 degrés, a une densité représentée par 10, tandis qu'un volume égal d'air, aussi à 100 degrés, pèse 16. Les vapeurs se dilatant et se contractant suivant les mêmes lois que les gaz, il en résulte que la densité de la vapeur d'eau est 0,6235, si l'on prend l'air atmosphérique pour unité.

Le procédé de Gay-Lussac n'est applicable qu'aux liquides dont le point d'ébullition ne dépasse pas 150 ou 160 degrés. Lorsqu'on veut opérer à une température plus élevée, on a recours au procédé qui est dû à M. Dumas.

Le vase dans lequel se produit la vapeur est un ballon à col effilé (fig. 8), de la capacité de 250 à 500 centimètres cubes. On le lave à plusieurs reprises, puis on le dessèche avec soin intérieurement. Cela fait, on le porte sur la balance la pointe ouverte, et l'on en fait la tare. Lorsque le poids est devenu stable, on note la température de l'air et la hauteur du baromètre.

On chauffe alors doucement le ballon et l'on en plonge la pointe effilée dans le liquide que l'on veut transformer en

vapeur. Par suite du refroidissement, le liquide monte et se répand dans son intérieur. Lorsqu'on en a fait arriver 4 ou 5 grammes, on dispose le ballon dans un bain d'eau, d'huile ou d'alliage fusible de Darcet, suivant la température que l'on veut obtenir. Le ballon est fixé par des moyens très simples dans le bain qui est contenu dans une bassine de fonte (fig. 8). Un thermomètre plongé dans ce bain en fait connaître la température.



Fig. 8.

Aussitôt que le liquide entre en ébullition, il s'échappe par la pointe du ballon beaucoup de vapeur sous la forme d'un jet continu, qui s'arrête lorsque le ballon ne contient plus que de la vapeur. On ferme alors, à la lampe, à l'aide d'un chalumeau, le bec du ballon et l'on note en même temps la température du bain et la hauteur du baromètre.

Cela étant fait, on détache le ballon, on l'essuie avec soin, et, lorsqu'il est froid, on le pèse et l'on note la différence de poids. Puis on plonge la pointe effilée dans du mercure, et l'on en brise l'extrémité. Le mercure se précipite dans le ballon et le remplit, si l'on a employé assez de liquide pour chasser tout l'air. Du reste, la présence d'une certaine quantité d'air dans le ballon n'offre aucun inconvénient : il suffit d'en mesurer exactement le volume pour en tenir compte dans le calcul.

Pour évaluer la capacité du ballon, on verse le mercure

qu'il renferme dans une éprouvette graduée étroite. On pourrait aussi, suivant M. Dumas, peser le ballon rempli d'eau ; ce qui donnerait la capacité d'une manière plus exacte.

Après ces dernières opérations, on cherche le poids de la vapeur, qui est formé de l'excès de poids du ballon plein de vapeur et du poids de l'air déplacé. Connaissant le volume du ballon, on trouvera facilement celui de l'air.

Pour connaître le volume de la vapeur, il faut déterminer par le calcul le volume du ballon à la température à laquelle la vapeur a été élevée. On y arrive par la dilatation cubique du verre. Le volume de la vapeur ainsi obtenu est ramené à 0° et à $0^m,760$.

Lorsqu'il est resté de l'air dans le ballon, on fait les corrections relatives à la température, à la pression et à l'humidité, comme nous l'exposerons plus loin, et l'on retranche le volume de l'air du précédent pour avoir le volume réel de la vapeur. Il faut aussi calculer le poids de l'air pour le soustraire de celui de la vapeur. Si l'on connaît le poids et le volume de celle-ci, on trouve, par un calcul bien simple, le poids du litre, et par conséquent la densité de la vapeur.

Voici un exemple de cette espèce de calcul. Il s'agit de la densité de la vapeur du camphre, déterminée par M. Dumas.

On a pesé le ballon, le baromètre étant à 0,742 et le thermomètre à 13°,5. Le ballon, porté dans un bain d'huile, a été chauffé jusqu'à 235 degrés. La température du bain s'est élevée à 244 degrés et est devenue stationnaire pendant quelque temps. Après avoir fermé le ballon, on l'a pesé et l'on a trouvé qu'il avait gagné $0^{gr},708$ en poids.

On a brisé la pointe effilée sous le mercure, on a mesuré ce liquide qui remplissait le vase, et l'on a trouvé 295 centimètres cubes.

Comme nous l'avons dit plus haut, le poids de la vapeur est formé de $0^{gr},708$ et du poids de l'air contenu dans le ballon, quand on a fait la tare. On trouve le poids de ce dernier par les formules :

$$\frac{293 \times 0,742}{0,760} = 288 \text{ volumes d'air à } 0,760 \text{ et à } 13°,5\,;$$

$$\frac{288}{1 + (0,003665 \times 13°,5)} = 274 \text{ volumes d'air à } 0,760 \text{ à et } 0°\,;$$

$$274 \times 0,0012991 = 0^{gr},3555, \text{ poids de l'air.}$$

Le poids de la vapeur égale donc $0^{gr},3559 + 0^{gr},7080 = 1^{gr},0639$.

Pour avoir le volume de la vapeur, on fait les corrections suivantes. D'abord la température de 244 degrés se réduit à 239 degrés, d'après les expériences de Dulong et Petit faites avec le thermomètre à air. D'un autre côté, le verre se dilate, à partir de 0 degré, de $\frac{1}{3500}$ de son volume à 0 degré pour chaque degré du thermomètre.

On trouve le volume du ballon au moment où on l'a fermé, par la formule

$$293 + \frac{293 \times 239}{3500} = 297 \text{ centimètres cubes,}$$

volume de la vapeur à 239 degrés et sous la pression de $0^{m},742$.

Ce volume devient :

$$\frac{297 \times 0,742}{0,760} = 290 \text{ à } 0^{m},760\,;$$

$$\frac{290}{1 + (0,003665 \times 239} = 153,5 \text{ à } 0° \text{ et à } 0^{m},760.$$

$153^{mm.c.},5$ de vapeur de camphre à 0 degré, et à $0^{m},760$, pèsent donc $1^{gr},0639$.

$153,5 : 1000 :: 1,0639 : x$	$x = 6,930$, poids du litre.
$6,930 : x :: 1,2991 : 1$	$x = 5,337$, densité rapportée à l'air.

Le tableau suivant comprend les densités des principaux

gaz et de plusieurs vapeurs, que nous devrons consulter pour la conversion des volumes en poids :

DÉSIGNATION DES FLUIDES ÉLASTIQUES.	Densités déterminées par expérience.	Densités calculées.	Poids de 1 litre à 1° et à 0m,780 de pression.	NOMS DES OBSERVATEURS.
Air	1,0000	»	1,2991	
Gaz hydrogène	0,0691	»	0,0898	Boussingault et Dumas.
Vapeur de carbone	»	0,4220	0,5482	
Gaz hydrogène protocarboné	»	0,5596	0,7270	Thomson.
Gaz ammoniacal	0,5967	0,5910	0,7752	Biot et Arago.
Vapeur d'eau	0,6235	0,6200	0,8100	Gay-Lussac.
Gaz hydrogène protophosphoré	0,8700	»	»	H. Davy.
Gaz hydrogène perphosphoré	0,9022	»	»	Thomson.
Vapeur d'acide hydrocyanique	0,9476	0,9442	1,2310	Gay-Lussac.
Gaz oxyde de carbone	0,9569	0,9732	1,2431	Cruikshanks.
Gaz azote	0,9720	»	1,2627	Boussingault et Dumas.
Gaz hydrogène bicarboné	»	0,9816	1,2752	Thomson.
Gaz deutoxyde d'azote	1,0388	1,0390	1,3495	Bérard.
Gaz oxygène	1,1057	»	1,4364	Boussingault et Dumas.
Gaz hydrosulfurique	1,1912	»	1,5475	Gay-Lussac et Thenard.
Gaz hydrochlorique	1,2474	1,2474	1,6205	Biot et Arago.
Gaz acide carbonique	1,5245	»	1,9805	Berzelius et Dulong.
Gaz protoxyde d'azote	1,5269	1,5269	1,9752	Colin.
Vapeur d'alcool absolu	1,6133	1,6016	2,0958	Gay-Lussac.
Gaz cyanogène	1,8064	1,8197	2,3467	Gay-Lussac.
Gaz sulfureux	2,1930	»	2,8489	H. Davy.
Vapeur d'éther hydrochlorique	2,2190	2,2290	2,8827	Thénard.
Vapeur d'acide fluoborique	2,3120	2,3070	»	Gay-Lussac.
Gaz chlore	2,4216	2,4260	3,2088	Gay-Lussac et Thenard.
Vapeur d'éther sulfurique	2,5860	2,5830	3,3950	Gay-Lussac.
Vapeur d'hydrogène arséniqué	2,6950	2,6950	3,5920	Dumas.
Vapeur nitreuse	»	3,1800	4,1320	Colin et Robiquet.
Vapeur d'acide fluorique silicé	3,6000	3,5970	»	Dumas.
Vapeur de chlorure de bore	3,9420	4,0790	5,1210	Dumas.
Gaz hydriodique	4,4288	4,3399	5,7719	Gay-Lussac.
Vapeur d'essence de térébenthine	5,0130	4,2110	6,5120	Gay-Lussac.
Vapeur de mercure	6,9760	6,9780	9,0620	Dumas
Vapeur d'iode	8,7160	8,6120	11,3230	Dumas.

CHAPITRE III.

DÉTERMINATION DU VOLUME DES LIQUIDES ET DES GAZ.

On se sert dans les laboratoires, pour déterminer le volume des liquides et des gaz, d'éprouvettes et de flacons gradués, de pipettes, de burettes et de tubes ordinairement divisés en centimètres cubes et en dixièmes de centimètre cube.

ARTICLE PREMIER. — FLACONS GRADUÉS.

Dans l'analyse chimique par la méthode des volumes, on fait souvent usage, pour mesurer les liquides, de matras, de flacons ou de ballons de verre gradués, ayant une capacité de 1000 centimètres cubes. Le liquide doit s'élever jusqu'au milieu du col ; on marque un trait à l'endroit où s'arrête le niveau du liquide (fig. 9), et on laisse au-dessus du trait un espace vide suffisant, afin de pouvoir l'agiter. Il faut avoir une bonne balance pour jauger, ou pour vérifier, un flacon d'un litre. Si l'on opère à la même température, à zéro ou à 15 degrés centigrades, par exemple, la détermination du volume du liquide sera parfaitement exacte.



Fig. 9.

On emploie souvent aussi des flacons jaugés beaucoup plus petits, de 100 à 500 centimètres cubes (fig. 10).

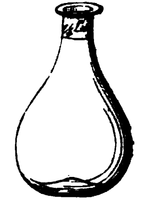


Fig. 10.

On peut se servir également, pour mesurer le volume

des liquides, d'un flacon fermé par un bouchon à l'émeri ou bien d'une fiole à col étroit sur lequel on trace un trait.

ARTICLE II. — ÉPROUVETTES GRADUÉES.

Les éprouvettes graduées sont ou à pied (fig. 11), ou sous la forme de cloche (fig. 12). Les premières servent à mesurer les liquides, les autres à mesurer les gaz. On les trouve dans le commerce, mais avant de les employer, il faut être certain de leur exactitude. Ainsi les degrés, qui représentent ordinairement de 1 à 5 centimètres cubes, doivent avoir la même capacité. On fait cette vérification en fixant sur une balance l'éprouvette que l'on veut essayer, et en y versant successivement de l'eau ou du mercure que l'on pèse. Si l'éprouvette est bien graduée, les degrés de l'instrument doivent rester dans le même rapport avec les quantités de mercure qu'on a ajoutées.

Pour s'assurer que les degrés des diverses éprouvettes dont on fait usage ont tous la même capacité, on y verse différentes quantités de mercure mesurées avec un tube gradué que l'on construit soi-même.

Si l'on voulait connaître exactement le poids des gaz par les volumes qu'ils occupent, on remplirait l'éprouvette ou le tube gradué jusqu'au dernier degré, avec de l'eau distillée à 4 degrés, et l'on en déterminerait le poids. Si l'instrument est bien gradué, le nombre de centimètres cubes d'eau distillée représentera un nombre égal de grammes. Mais les éprouvettes et les tubes n'étant pas toujours parfaitement calibrés, cet accord manque assez souvent. Il faut, dans ce cas, noter les différences pour en tenir compte dans les expériences, et dresser une table de réduction, afin de pouvoir calculer le poids du gaz.

Les éprouvettes destinées à mesurer les gaz ont ordinai-

rement une capacité de 150 à 300 centimètres cubes, un diamètre intérieur de 2 à 3 centimètres et 2 à 3 décimètres de longueur (fig. 13). Chaque degré de l'échelle correspond à 1 ou 2 centimètres cubes. Il est utile que les éprouvettes aient deux graduations en regard, pour qu'on puisse observer deux côtés opposés, lorsqu'on détermine le volume des liquides et des gaz. La surface du liquide mercure ou de l'eau doit coïncider avec les deux divisions opposées, si l'on amène l'œil au niveau du liquide.

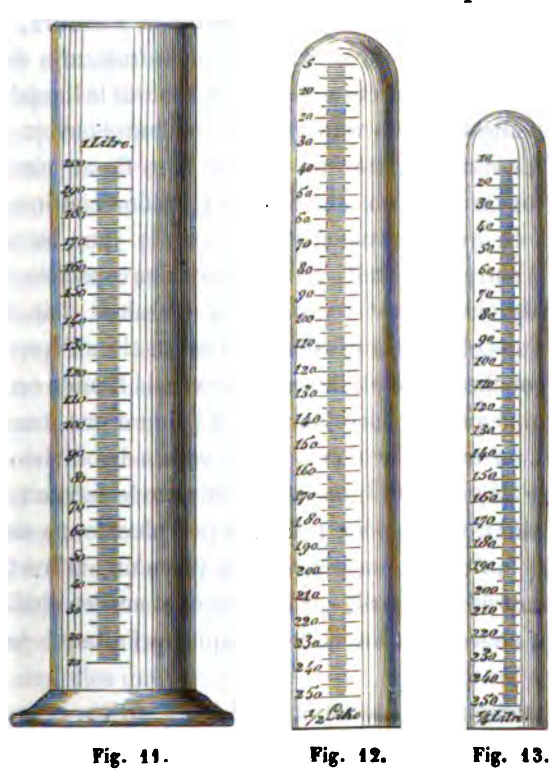


Fig. 11. Fig. 12. Fig. 13.

Pour les observations, la graduation et la vérification, on doit compter la hauteur du bas de la courbe et non de la ligne supérieure. Si l'on se servait de mercure, on aurait

une dépression, mais il faudrait encore prendre la hauteur du niveau général du liquide.

Lorsqu'on veut calculer la quantité de gaz en poids d'après leur volume, il est nécessaire de graduer soi-même les éprouvettes. Pour cela, on dispose le vase dans une direction perpendiculaire, de manière que l'ouverture soit tournée en haut. D'un autre côté, on prend un tube de verre fermé à la lampe à l'un de ses bouts, et l'on en fait une petite mesure en usant bien les bords sur une pierre de grès. On emplit cette petite mesure de mercure, et l'on applique une lame de verre sur l'ouverture, afin de faire sortir l'excès du mercure. On verse ensuite le liquide dans l'éprouvette que l'on veut graduer, et, après avoir chassé les bulles d'air, on marque un trait bien fin au niveau du mercure; on trace un nouveau trait, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'éprouvette soit remplie. Les intervalles compris entre deux traits représentent des capacités égales, et si l'éprouvette est régulière, le diamètre doit être le même dans chaque intervalle. On couvre alors l'éprouvette d'une couche mince et bien unie de vernis liquide ou même tout simplement de cire jaune, et à l'aide d'une machine à diviser, on trace sur la couche de vernis des divisions, de manière que chaque intervalle contienne le même nombre de divisions. On fait les traits un peu plus longs de cinq en cinq, ou de dix en dix, et l'on place un chiffre à côté. Cela étant fait, on passe sur les degrés et sur les chiffres un pinceau chargé d'acide fluorhydrique, qui attaque le verre et trace les divisions.

La partie principale de la machine à diviser est une vis très longue et très régulière. On arrive à connaître exactement l'étendue du pas de la vis, en mesurant la longueur totale de cette dernière, et en divisant le nombre obtenu par le nombre de pas, qu'il est facile de compter.

Cette vis est fixée à demeure, par ses deux extrémités, dans un châssis de fer, de telle sorte qu'on peut la faire tourner sur elle-même sans qu'elle change de place. A l'une de ses extrémités se trouve un cercle gradué, mobile, contre lequel glisse un vernier qui est fixe, et qui sert à indiquer de quelle fraction de tour le cercle a tourné.

Sur la vis se trouve un écrou qui peut avancer ou reculer, mais non tourner avec elle. Il résulte de cette décomposition que si l'on fait faire à la vis un tour complet, l'écrou avance d'une quantité égale au pas de la vis, quantité qui est appréciée avec une grande exactitude.

Lorsque la vis tourne, l'écrou entraîne avec lui un chariot qui porte le couteau destiné à graver les traits, et toutes les pièces qui dirigent le mouvement de ce couteau dans un plan perpendiculaire à l'axe de la vis, ou qui limitent sa course dans ce plan. Ces pièces consistent en ressorts et en charnières d'une construction spéciale.

Devant la vis se trouve un banc de fer sur lequel on fixe, au moyen d'un peu de cire molle, l'instrument à graduer. Ce banc peut lui-même se mouvoir de manière à permettre de fixer l'instrument parallèlement à la vis.

Le cercle divisé, qui est à l'une des extrémités de la vis, n'entraîne celle-ci que dans un sens. Lorsqu'on lui imprime un mouvement contraire, ce mouvement n'est plus transmis. On obtient facilement ce résultat au moyen d'une roue à rochet, très finement dentée, et à dents obliques. Un arrêt s'engage entre les dents de cette roue, dans un sens, et glisse sur elles dans l'autre.

Le cercle divisé porte sur son limbe un taquet ou butoir qui est fixe et proéminent; il vient buter contre un arrêt qui limite ainsi son mouvement dans ce sens. Un autre taquet semblable au premier, mais susceptible d'être fixé sur tous les points du cercle, limite le mouvement de ce

dernier dans l'autre sens. On conçoit qu'en faisant frapper alternativement les deux taquets contre l'arrêt, le chariot, à chaque double choc, avancera d'une quantité constante, et dès lors on pourra tracer avec le couteau des divisions parfaitement égales.

Pour l'exemple suivant, nous supposerons que nous nous servons de la machine de M. Perreaux, qui est une des meilleures.

Dans cette machine, la vis, présente 1 mètre de longueur, 2000 pas. Le pas est donc égal à 1/2 millimètre.

Le cercle présente 400 divisions ; à mesure qu'il tournera d'une division, le chariot avancera de 1/800e de millimètre.

On commence par mesurer l'espace à diviser à l'aide d'une règle ; supposons que cette longueur soit de $31^{mm},7$ et qu'il faille la diviser en 77 parties : chacune de ces parties $=\frac{31^{mm},7}{77,5}=0^{mm},40903$. Nous avons vu qu'il fallait tourner le cercle de 800 divisions pour faire avancer le chariot de 1 millimètre ; le nombre de divisions dont il faudra le tourner pour une distance de 0,40903 est donné par la proportion $\frac{1}{800}=\frac{0,40903}{x}$: ce nombre est $327^{div},224$. On néglige les derniers chiffres, qui ne peuvent pas être évalués par le vernier. Il suffit donc de mettre l'arrêt mobile sur ce chiffre ou sur son complément pour aller à 400, si la graduation est inverse ; on obtient ainsi la grandeur cherchée.

Dans le calcul précédent, il peut arriver qu'on obtienne un nombre de degrés supérieur à 400. Dans ce cas, il faut retrancher de ce nombre autant de fois 400 que cela se peut opérer sur le reste, comme il vient d'être dit, et faire exécuter à la vis autant de tours qu'on a retranché de fois 400 divisions. Ce résultat s'obtient du reste très facilemen

à l'aide d'une gouttière en hélice tracée sur le limbe du cercle, et dans laquelle glisse l'arrêt.

Le couteau dont on se sert pour tracer les divisions ne doit nullement être tranchant; il est au contraire nécessaire que son extrémité soit carrée et bien d'équerre, de manière que les traits aient une largeur suffisante et qu'on puisse les apercevoir facilement. Les aiguilles à coudre de différentes grosseurs, et dont on aiguise l'extrémité convenablement, sont d'un emploi commode.

Au lieu de se servir d'une machine à diviser, on peut fixer, à l'aide d'une vis, sur les éprouvettes, un cercle de cuivre qui présente sur deux points placés vis-à-vis l'un de l'autre une échancrure; celle-ci correspond à un petit diamant avec lequel on trace un trait. Pour cela, on fait glisser le cercle de bas en haut jusqu'à ce qu'on aperçoive la lumière à la surface du mercure, à travers les deux échancrures; alors on le visse et l'on trace un trait avec le diamant.

Pour faire le trait, on peut employer un archet de fil de fer qu'on enduit d'émeri ou même de sable fin et d'eau.

Dans les laboratoires, on peut suppléer aux machines à diviser par de petits diamants à graver, des pierres à fusil et des limes triangulaires. On trace d'abord sur l'instrument à graduer, à l'aide d'une règle, une ligne droite qui la parcourt dans toute sa longueur, puis on y verse successivement des poids égaux de mercure, et l'on marque les divisions par de petites lignes transversales.

On peut employer l'eau pour la graduation des éprouvettes, mais en prenant quelques précautions : ainsi, la mesure doit être préalablement lavée et égouttée seulement, par la raison que lorsqu'on verse dans l'éprouvette l'eau contenue dans la mesure, celle-ci retient toujours la quantité de liquide qui sert à la mouiller et qu'on ne pourrait pas évaluer.

ARTICLE III. — TUBES GRADUÉS.

Lorsqu'on veut déterminer le volume des gaz ou en faire l'analyse, on se sert de tubes gradués divisés en millimètres cubes, ayant un diamètre intérieur de 1 à 3 centimètres et une capacité de 25 à 50 centimètres cubes (fig. 14). Ces tubes doivent être très forts, bien calibrés et fermés par un bout en hémisphères réguliers. L'extrémité ouverte est passée sur la meule, ou bien usée avec du sable et de l'eau.

Lorsqu'on veut graduer des tubes étroits avec le mercure, on observe que ce métal y prend une surface très convexe, et le trait, qui correspond à la surface supérieure, ne donne pas exactement la capacité du tube. Pour éviter cette cause d'erreur, M. Faraday a proposé de faire usage de mercure contenant une partie de plomb ou d'étain sur 4 ou 5000 parties de mercure. Il se forme une pellicule à la surface de ce métal qui acquiert ainsi de l'attraction pour le verre, et qui forme une surface parfaitement plane. On peut alors marquer le volume avec

Fig. 14.

précision. Du reste, si l'on se règle, dans la graduation, d'après le sommet du mercure, toutes les divisions, excepté la première, sont exactes. Il suffit, pour corriger l'erreur, qui ne porte que sur la première division, de déduire chaque fois 1/3 de la capacité du tube qu'occupe la partie hémisphérique du mercure.

Il n'est pas indispensable de peser le mercure pour chacune des divisions de l'échelle, lorsque celles-ci sont très petites. On peut les tracer à l'œil, et, si l'on a l'habitude de ce genre d'opérations, on obtiendra des divisions secondaires plus exactes. On divise chaque intervalle en deux parties égales, puis chacune de celles-ci en deux autres,

et ainsi de suite. On met d'abord de simples points et on ne trace les divisions qu'après.

ARTICLE IV. — PIPETTES.

Les *pipettes* sont de petits instruments destinés à puiser des liquides. Elles présentent diverses formes ; elles se composent ordinairement d'un tube de verre effilé à l'une de ses extrémités, au milieu duquel on a soufflé une boule qui

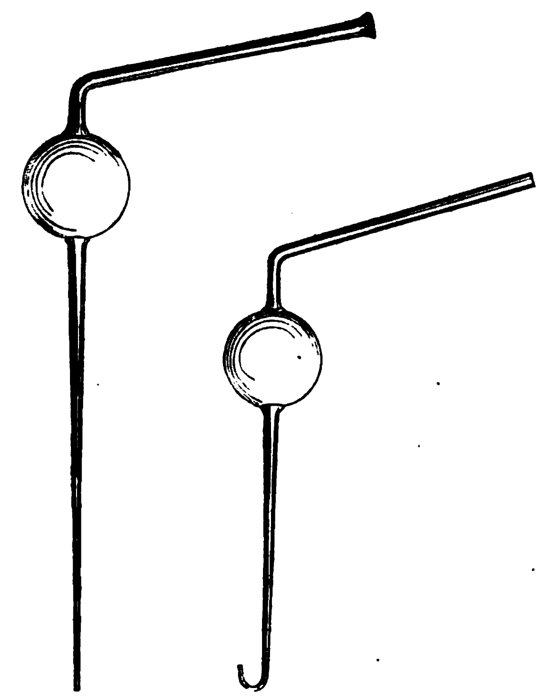


Fig. 15. Fig. 16.

sert de réservoir. La pointe plonge dans le liquide, et la partie par laquelle on aspire est le plus souvent courbée, afin que l'opérateur puisse mieux voir, pendant qu'il aspire, l'ascension du liquide (fig. 15). Quelquefois la pointe est recourbée (fig. 16).

La capacité des pipettes varie de 10 à 100 centimètres cubes suivant les usages auxquels on les destine.

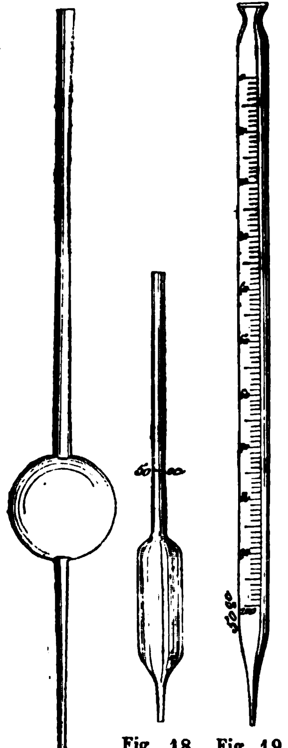


Fig. 18. Fig. 19.

Fig. 17.

On emploie souvent des pipettes à tubes droits ayant un réservoir sphérique (fig. 17) ou allongé (fig. 18). Plus rarement on se sert de pipettes graduées (fig. 19). Celles-ci doivent être vérifiées, comme les éprouvettes et les tubes, mais, autant que possible, il faut les graduer soi-même.

Lorsqu'on veut remplir la pipette, on la plonge dans le liquide et on aspire par l'ouverture jusqu'à ce qu'il soit au-dessus du trait. On retire alors la bouche et on pose promptement le doigt humecté sur l'orifice de la pipette. On laisse ensuite couler le liquide jusqu'à ce qu'il soit au niveau du trait, et l'on vide la pipette, soit en soufflant dans le tube, soit par écoulement libre; le premier moyen me semble préférable. On doit du reste employer l'un ou l'autre de ces procédés suivant la manière dont la pipette a été jaugée.

ARTICLE V. — BURETTES.

On donne le nom de *burettes* à des tubes gradués de haut en bas, et portant sur le côté un petit tube recourbé à son extrémité ouverte, et qui permet de verser goutte à goutte le liquide qu'ils contiennent. Les burettes sont di-

visées, comme les alcalimètres, en demi-centimètres cubes, ou bien en centimètres cubes divisés eux-mêmes en dixièmes de centimètres cubes; cette dernière graduation est généralement usitée. Ces petits instruments servent à déterminer la quantité de liquide qu'on a employé pour produire un changement de couleur, une précipitation, une saturation, etc. Lorsque l'opération est terminée, on lit sur la burette la quantité de liqueur qui a été versée.

Dans la burette de Gay-Lussac le 0 est plus bas que l'orifice du tube étroit et par l'effet de la capillarité le liquide y est plus élevé que dans le tube large, mais cela ne modifie en rien les résultats fournis par ce précieux instrument. Pour éviter la rupture du petit tube latéral, on fixe ordinairement entre les deux tubes un morceau de liége. On peut aussi donner plus de solidité à cette burette en enveloppant la partie inférieure d'une masse arrondie de cire à cacheter fine.

Cette burette est divisée en demi-centimètres cubes, comme la burette alcalimétrique (fig. 20), ou en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes (fig. 21).

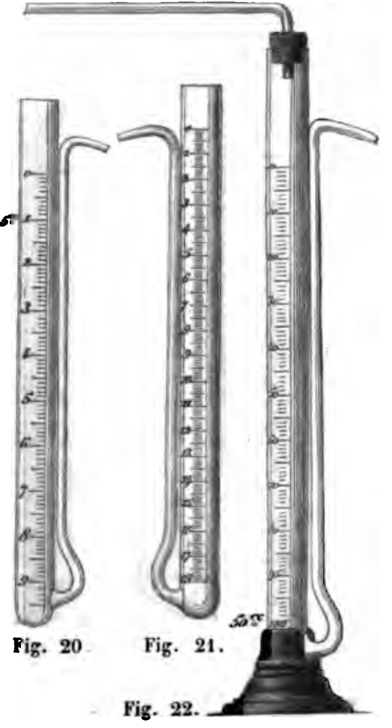


Fig. 20 Fig. 21. Fig. 22.

On a donné une position verticale à cette burette en la fixant sur un pied de bois (fig. 22) et en adaptant à la partie

supérieure un tube par lequel on peut souffler; mais cette disposition est moins commode que la précédente.

On joint quelquefois les deux tubes à l'aide d'un bouchon. trempé dans de la cire (fig. 23), mais cette burette offre de graves inconvénients.

On a donné aussi à la burette de Gay-Lussac la forme représentée par la fig. 24, dans laquelle le tube étroit est placé dans l'intérieur du tube le plus large. Celui-ci est légèrement courbé à la partie supérieure, et le tube intérieur a un très petit diamètre. La construction de cette burette présente d'assez grandes difficultés.

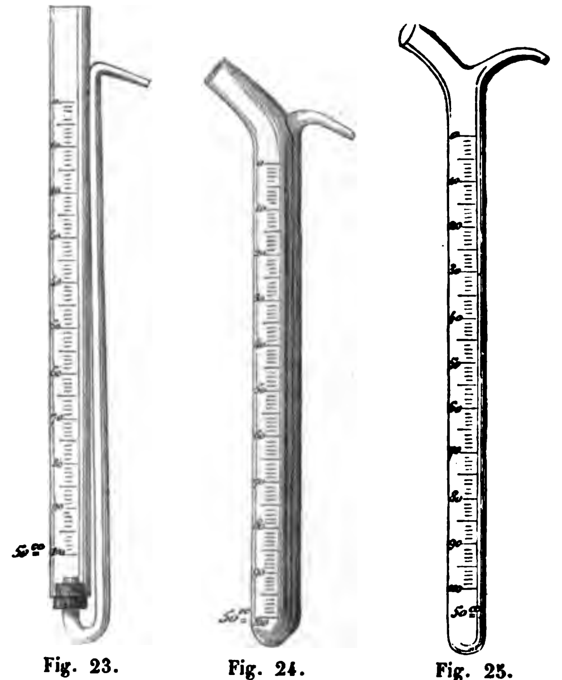


Fig. 23. Fig. 24. Fig. 25.

On a imaginé de supprimer le tube étroit soudé au fond du plus large, et on y a substitué la forme beaucoup plus simple de la fig. 25, mais cette burette est d'un usage diffi-

cile parce qu'il faut la placer horizontalement pour faire écouler tout le liquide qu'elle contient.

La burette à robinet (fig. 26) serait une des modifications les plus heureuses, si sa construction n'était pas difficile et



Fig. 26.

si elle n'était pas d'un prix élevé. On fixe verticalement sur un support *c*, le tube divisé *a* auquel on soude un robinet de verre épais. Cette burette qui est placée au-dessus d'un

verre à pied *d*, peut ne donner que des fractions de goutte et permet de regarder les degrés de la burette et le liquide qu'on veut analyser.

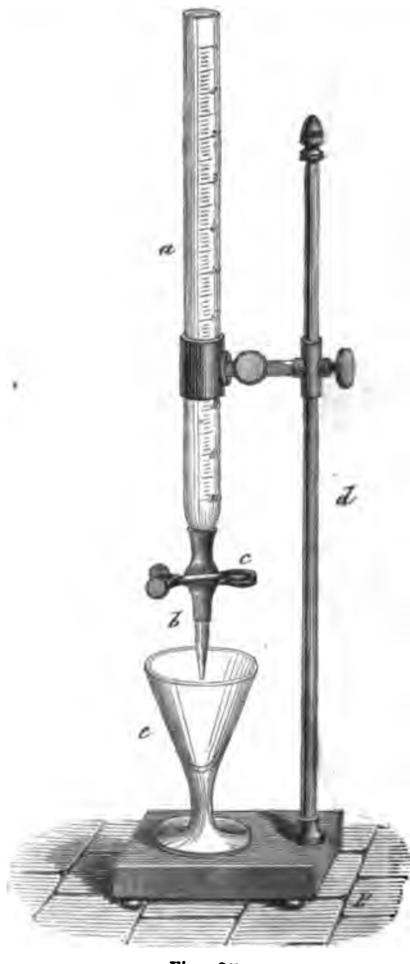


Fig. 27.

On se sert dans quelques laboratoires d'Allemagne de la burette à pince, imaginée par M. Mohr (fig. 27). Elle se compose d'un tube gradué *a* fixé sur un support *d*, et d'un tube en caoutchouc vulcanisé d'environ 25 millimètres de longueur *b*, solidement lié à la partie inférieure de la burette. Ce dernier tube est fermé à l'aide d'une pince de fil de laiton *c*. Le verre *e* est destiné à recevoir les liquides. La burette à pince offre quelques avantages, mais le caoutchouc est altéré par les liquides titrés qui renferment des acides, des alcalis, de l'iode, etc. Avec certaines solutions, le tube en caoutchouc devient dur, et la burette ne fonctionne plus.

En résumé, la burette de Gay-Lussac nous semble plus commode et plus exacte que les autres.

DEUXIÈME PARTIE.

ANALYSE DES GAZ.

CHAPITRE IV.

MESURE DES VOLUMES GAZEUX.

On détermine le volume des gaz sur le mercure ou sur l'eau; mais lorsqu'on opère sur l'eau, quelles que soient les précautions que l'on prenne, on n'obtient jamais une détermination exacte. Le mercure ne doit pas contenir de métaux étrangers qui lui donnent la propriété d'adhérer au verre.

Fig. 28.

Lorsqu'on a introduit le gaz, qu'on veut mesurer, dans un tube gradué *a* (fig. 28), il faut tenir celui-ci dans une position verticale et le plonger dans la cuve à mercure ou dans une éprouvette *b*, de manière que le niveau du liquide soit à la même hauteur dans l'intérieur et à l'extérieur du tube. La lecture des degrés se fait alors en plaçant l'œil sur le même plan que la surface du mercure. On peut du reste mesurer exactement le volume d'un gaz, en laissant dans le tube une colonne plus ou moins haute de mercure,

pourvu qu'on la mesure avec une règle. Dans la détermination de la pression atmosphérique, on retranche la hauteur de cette colonne du chiffre qui représente la hauteur barométrique. Lorsqu'on a introduit dans le tube de l'eau ou une solution quelconque, il est bon de mesurer, à l'aide d'une règle ou d'un cathétomètre, la colonne de liquide qui se trouve sur le mercure, et de la soustraire de la pression barométrique. Cependant si la quantité de liquide est faible, généralement on n'en tient pas compte. Si le mercure était dans l'intérieur du tube au-dessous du niveau extérieur, on y remédierait en soulevant le tube jusqu'à ce que les deux niveaux fussent sur le même plan.

Lorsqu'on fait passer un gaz d'un vase dans un autre, il faut avoir le soin de ne pas en laisser échapper une trop grande quantité à la fois, afin de n'éprouver aucune perte. Il est quelquefois commode de se servir d'un entonnoir ou d'une éprouvette à bec, si le vase qui contient le gaz est plus large que celui qui le reçoit, ou bien quand on veut faire passer le gaz bulle à bulle. Le transvasement des gaz se fait sous l'eau ou sous le mercure; lorsque l'on opère sous le mercure, le tube que l'on vide ne doit être incliné que par degrés, l'opacité du métal ne permettant pas d'apercevoir les mouvements du gaz. Sous l'eau, les bulles de gaz sont parfaitement distinctes, tandis que sous le mercure qui n'est pas, comme l'eau, adhérent au verre, les gaz ne se dégagent pas sous forme de bulles, mais s'étendent, au contraire, en lames minces. On pourrait donc perdre une partie du gaz, si l'on n'avait pas le soin d'agiter le tube.

On se sert encore dans les laboratoires, pour mesurer les gaz, d'une petite éprouvette imaginée par Cavendish, qui se ferme au moyen d'une lame de cuivre glissant à coulisse. Pour y introduire le gaz, on ouvre la coulisse et lorsqu'elle est pleine on la referme.

Il est essentiel dans toutes les opérations relatives à l'analyse des gaz de les obtenir bien purs. En effet, ceux-ci se dégagent d'abord avec l'air contenu dans les appareils, et l'on doit, par conséquent, rejeter les premières portions. Mais il convient de les recevoir dans une éprouvette ou dans une cloche pour connaître le volume du gaz que l'on perd. On le reçoit de temps en temps dans des tubes d'essai, et lorsque l'on a constaté sa pureté, on le recueille dans des éprouvettes. Pour chasser l'air qu'elles contiennent, on y fait passer deux ou trois fois du gaz que l'on rejette, en les renversant dans la cuve. On emploie divers moyens pour reconnaître la pureté des gaz : ainsi, on peut apprécier la présence d'une très petite quantité d'air dans l'ammoniaque et dans les acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique, à l'aide de l'eau ou de la potasse.

Lorsqu'on veut recueillir un volume considérable de gaz, les éprouvettes et les tubes deviennent insuffisants. On se sert, dans ce cas, de cloches graduées munies d'un robinet, ou mieux encore d'instruments particuliers que l'on nomme *gazomètres* (fig. 29). Celui qui est généralement usité dans les laboratoires, se compose d'un vase de cuivre cylindrique *a* et d'une sorte de cuvette *d* supportée par plusieurs colonnes de

Fig. 29.

cuivre fixées sur le cylindre. Deux de ces supports *e g* sont creux et munis de robinets *f h*; ils font communiquer les deux pièces qui composent le gazomètre. L'un d'eux descend jusque près du fond du cylindre, l'ouverture de l'autre se trouve à la paroi supérieure ; sur le côté et à la partie la plus élevée du cylindre, on voit dans quelques appareils une tubulure munie d'un robinet, et à la partie inférieure une ouverture *b* que l'on peut boucher.

Pour remplir le gazomètre de gaz, on verse d'abord de l'eau dans la cuvette. Le liquide s'écoule dans le cylindre par le long tube, et l'air s'échappe par l'autre tube. Lorsque le cylindre est plein, on débouche l'ouverture inférieure et l'on y introduit le tube de dégagement. Le gaz se rend dans la partie supérieure du vase, et déplace l'eau à mesure qu'il se dégage. On peut aussi remplir le cylindre à l'aide de l'entonnoir *i*.

Lorsqu'on veut remplir de gaz une cloche ou une éprouvette, on la renverse dans la cuvette après l'avoir remplie d'eau, et on la place au-dessus du tube. Si l'on ouvre alors les robinets des deux tubes de communication, le gaz se rend dans la cloche et est remplacé dans le cylindre par l'eau de la cuvette.

Le cylindre porte latéralement un tube de verre plein d'eau *cc*, destiné à faire connaître le volume de gaz qui s'est introduit ou qui reste dans l'appareil.

ARTICLE PREMIER. — CORRECTIONS RELATIVES A LA FORCE ÉLASTIQUE DE LA VAPEUR D'EAU, A LA TEMPÉRATURE ET A LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE.

Lorsqu'on veut avoir la mesure exacte du volume des gaz, il faut tenir compte de la tension de la vapeur d'eau, de la température et de la pression atmosphérique.

Les gaz, qu'on se propose de mesurer, doivent être secs ou saturés d'humidité. Pour les dessécher, on introduit dans le tube gradué une petite boule de chlorure de calcium jusqu'à ce que l'humidité soit complétement absorbée. On pourrait aussi opérer la dessiccation des gaz en les faisant passer à travers des corps très avides d'eau, tels que l'acide sulfurique, et en les recevant d'ailleurs dans des éprouvettes parfaitement sèches. Si l'on voulait saturer un gaz d'humidité, il suffirait d'introduire d'abord dans le tube une ou deux gouttes d'eau.

Les physiciens admettent que la force élastique de deux vapeurs ou de deux gaz, introduits dans un espace fermé, est égale à la somme des forces élastiques que chaque vapeur ou chaque gaz aurait séparément, s'il remplissait seul tout l'espace fermé ; que la tension de la vapeur qui sature un espace donné est la même, à température égale, quand cet espace contient un gaz, et lorsqu'il est vide. Ainsi, si l'on introduit dans un tube plein d'oxygène de l'eau, la force élastique du mélange sera égale à la force élastique de l'oxygène et de la vapeur d'eau à son maximum de tension. Il en résulte que le baromètre ne donne pas exactement la force élastique d'un gaz qui est saturé d'humidité. Il faudra donc, pour corriger cette cause d'erreur, connaître la tension de la vapeur d'eau à la température à laquelle on opère, et la retrancher de la hauteur barométrique au moment de l'observation. Ainsi, supposons que la pression atmosphérique soit égale à 759 millimètres et que le volume gazeux soit de $40^{cc},2$ à 12 degrés centigrades ; la force élastique de la vapeur d'eau à 12 degrés étant de 10,46, on devra retrancher ce dernier chiffre de 759. On aura donc :

$$759 - 10,46 = 748,54.$$

Pour ramener le volume gazeux à la pression normale, il faudra établir la proportion suivante :

$$V = \frac{40^{cc},2 \times 739,54}{760} = 39^{cc},9$$

Ainsi, $40^{cc},2$ de gaz se réduisent à $39^{cc},9$.

$39^{cc},9$ seraient ramenés à un chiffre moindre si l'on effectuait la correction relative à la température.

Nous donnons dans le tableau suivant la force élastique de la vapeur d'eau, d'après les expériences de M. Regnault.

Forces élastiques de la vapeur d'eau, de* 0 *degré à* 100 *degrés centigrades.

Température en degrés centigrades.	Force élastique en millim. de mercure.	Différences.	Température en degrés centigrades.	Force élastique en millim. de mercure.	Différences.	Température en degrés centigrades.	Force élastique en millim. de mercure.	Différences.	Température en degrés centigrades.	Force élastique en millim. de mercure	Différences.
0	4,60	0,34	25	23,55	1,44	50	91,98	4,70	75	288,52	12,32
1	4,94	0,36	26	24,99	1,52	51	96,66	4,88	76	300,84	12,76
2	5,30	0,39	27	26,51	1,60	52	101,54	5,09	77	313,60	13,21
3	5,69	0,41	28	28,10	1,68	53	106,64	5,31	78	326,81	13,68
4	6,10	0,44	29	29,78	1,77	54	111,95	5,53	79	340,49	14,16
5	6,53	0,46	30	31,55	1,86	55	117,48	5,77	80	354,64	14,64
6	7,00	0,49	31	33,41	1,95	56	123,24	6,01	81	369,29	15,15
7	7,49	0,53	32	35,36	2,05	57	129,25	6,25	82	384,44	15,67
8	8,02	0,56	33	37,41	2,15	58	135,51	6,51	83	400,10	16,20
9	8,57	0,59	34	39,57	2,26	59	142,02	6,78	84	416,30	16,74
10	9,17	0,63	35	41,83	2,37	60	143,79	7,05	85	433,04	17,30
11	9,79	0,67	36	44,20	2,49	61	155,84	7,33	86	450,34	17,88
12	10,46	0,70	37	46,69	2,61	62	163,17	7,62	87	468,22	18,47
13	11,16	0,75	38	49,30	2,74	63	170,99	7,92	88	486,69	19,07
14	11,91	0.79	39	52,04	2,87	64	178,71	8,23	89	505,76	19,69
15	12,70	0,84	40	54,91	3,00	65	186,95	8,55	90	525,45	20,33
16	13,54	0,89	41	57,91	3,15	66	195,50	8,88	91	545,78	20,98
17	14,42	0,94	42	61,06	3,29	67	204,38	9,22	92	566,76	21,65
18	15,36	0,99	43	64,35	3,44	68	213,60	9,57	93	588,41	22,33
19	16,35	1,05	44	67,79	3,60	69	223,17	9,93	94	610,74	23,04
20	17,39	1,10	45	71,39	3,77	70	233,09	10,30	95	633,78	23,76
21	18,50	1,16	46	75,16	3,94	71	243,39	10,68	96	657,54	24,49
22	19,66	1,24	47	79,09	4,11	72	254,07	11,07	97	682,03	25,25
23	20,89	1,30	48	83,20	4,30	73	265,15	11,48	98	707,28	26,03
24	22,18	1,37	49	87,60	4,48	74	276,62	11,89	99	733,31	26,70
25	23,55		50	91,98		75	288,52		100	760,00	

Il est très important de ramener les gaz aux circonstances normales de température ; en effet, la chaleur exerce une grande influence sur leur volume et produit, par conséquent, un changement considérable dans leur poids.

La dilatation des gaz est régulière, et si l'on prend pour coefficient de dilatation, l'accroissement de l'unité de volume de 0 à 1 degré, on observe que les coefficients de dilatation des divers gaz diffèrent très peu entre eux ; aussi, Gay-Lussac a-t-il formulé les deux lois suivantes sur la dilatation des gaz :

Tous les gaz ont le même coefficient de dilatation que l'air.

Ce coefficient conserve la même valeur, quelle que soit la pression supportée par les gaz.

Gay-Lussac avait trouvé que le coefficient de dilatation de l'air était 0,00375, mais M. Regnault a reconnu, à l'aide de méthodes plus précises, que ce chiffre est trop élevé et que le coefficient de dilatation est 0,00366. Il a obtenu, en effet, de 0 à 100 degrés, les coefficients suivants :

Air........................	0,003665
Hydrogène..................	0,003667
Azote......................	0,003668
Acide sulfureux............	0,003669
Acide chlorhydrique........	0,003681
Cyanogène..................	0,003682
Acide carbonique...........	0,003689

Pour déterminer la température des gaz, on plonge les vases qui les contiennent dans un liquide d'une température connue et assez longtemps pour que la température du gaz ne diffère pas de celle du liquide. Si la profondeur de la cuve ne permet pas d'y enfoncer entièrement le tube gradué, il faut alors que le liquide, le gaz et l'air ambiant aient la même température. On comprend, par conséquent,

qu'on ne doit pas toucher la mesure avec les mains, ni la tenir près d'un corps chaud.

Puisque la quantité dont le volume des gaz augmente pour chaque degré du baromètre est représentée par 0,003665, il est évident qu'un volume V de gaz à 0 degré deviendra, à une température donnée :

$$V \times (1 + 0{,}003665\, T)$$

Un volume inconnu de gaz à 0 degré sera, par exemple, à 10 degrés de $40^{cc},2$:

$$V \times (1 + 0{,}003665 \times 10) = 40^{cc},2.$$

Ce qui donnera pour 0 degré l'équation suivante :

$$V = \frac{40^{cc},2}{1 + 0{,}003665 \times 10} = 38^{cc},7.$$

Ainsi, en représentant par V le volume d'un gaz à 0 degré, par V' son volume à T degrés, le coefficient de dilation par C, on aura la formule suivante :

$$V = \frac{V'}{1 + CT.}$$

Si l'on connaît le volume d'un gaz à T degrés, on aura son volume à T' degrés, en réduisant d'abord le volume à 0 degré par la formule précédente, puis en ramenant le volume obtenu de 0 degré à T' degrés. On aura ainsi :

$$V' = \frac{V(1 + CT')}{1 + CT.}$$

Après avoir fait la correction relative à la température, il faut faire également celle qui se rapporte à la pression. On sait, d'après la loi de Mariotte sur la compressibilité des gaz, que, *la température restant la même*, *le volume d'un*

gaz est en raison inverse de la pression qu'il supporte. La densité des gaz devient alors d'autant plus grande que leur volume est réduit davantage, d'où cette nouvelle loi de Mariotte : *Pour une même température, la densité d'un gaz est proportionnelle à la pression qu'il supporte.* On exécute la correction qui se rapporte à la pression par la proportion suivante : la hauteur barométrique à laquelle on veut réduire est à celle qui a été observée comme le volume observé du gaz est au volume cherché. Ainsi, si l'on avait mesuré $40^{cc},2$ de gaz sous la pression de 759 millimètres, et si l'on voulait connaître quel serait le volume de ce gaz à 760 millimètres, on aurait :

$$760 : 759 :: 40^{cc},2 : x.\ x = 40^{cc},1.$$

Si l'on représente par V le volume du gaz sous la pression P, à laquelle l'observation a été faite, par V′ le volume cherché à 760 millimètres, on aura la formule suivante :

$$760 : P :: V : V'$$

d'où

$$V' = \frac{P \times V}{760}$$

Les formules qui précèdent nous permettent de résoudre les problèmes suivants :

On a 5 litres de gaz sous la pression de 750, quel serait le volume de ce gaz à 760? si l'on représente par V le volume inconnu, on a :

$$\frac{V}{5} = \frac{750}{760} \text{ d'où } V = \frac{750 \times 5}{760} = 4^{l},903.$$

Étant donnés 5 litres de gaz à 12 degrés et à la pression de 740 millimètres, quel serait le volume à 0 degré et

sous la pression de 760 millimètres? La correction de pression donne :

$$\frac{V}{5} = \frac{740}{760} \text{ ou } V = \frac{740 \times 5}{760} = 4^{l},868.$$

Il reste à ramener le volume de gaz à 0 degré pour obtenir le volume cherché. On fera usage pour cela de la formule que nous avons donnée, et l'on aura :

$$x = \frac{4^{l.},868}{1 + 0,00366 \times 12} = 4^{l.},663.$$

Les corrections de pression, de température et de force élastique de la vapeur d'eau se font simultanément. Si l'on a mesuré, par exemple, $40^{cc},2$ de gaz saturé d'humidité sous la pression de 750 millimètres et à la température de 12 degrés, on aura le volume réel de ce gaz sec à 0 degré et à 760 millimètres par la proportion suivante :

$$x = \frac{40^{cc.},2 \times (750 - 10,46)}{760 \times (1 + 0,00366 \times 12)} = 37^{cc.},47.$$

Si l'on désigne par V le volume gazeux, par T la tension de la vapeur, par P la pression observée, par H la hauteur de la colonne de mercure dans le tube gradué, et par t la température, on aura la formule générale :

$$x = \frac{V \times (P - H - T)}{760 \times (1 + 0,00366 \times t)}$$

Lorsque les corrections qui précèdent sont opérées, il est souvent nécessaire de convertir le volume de gaz en poids. Cette conversion se fait facilement en consultant le tableau de la densité des gaz et des vapeurs. Si l'on voulait, par exemple, déterminer le poids de $37^{cc},47$ d'acide carbonique sec à 0 degré et à 760 millimètres, il faudrait multiplier

d'abord le poids du litre d'air par la densité de l'acide carbonique, pour obtenir le poids du litre de ce dernier gaz.

$$1^{gr.},293 \times 1,529 = 1^{gr.},977.$$

Rechercher ensuite le poids d'un centimètre cube d'acide carbonique et le multiplier par $37^{cc},47$ pour avoir le poids cherché.

$$37^{cc.},47 \times 0,001977 = 0^{gr},0741.$$

Diverses circonstances peuvent se présenter lorsqu'on réduit les gaz en poids. Nous nous bornerons à en citer quelques-unes.

1° On veut connaître le poids d'un litre d'air à 740, sachant qu'il pèse 1,293 à 0 degré et sous la pression de 760. Puisque le poids d'un gaz est proportionnel à la pression qu'il supporte, on aura :

$$x = \frac{740 \times 1,293}{760} = 1,259.$$

2° $40^{cc},2$ de gaz pèsent à 10 degrés $0^{gr},055$. On demande combien le même volume de gaz pèserait à 15 degrés. Il faut réduire le volume du gaz à 15 degrés. Le volume obtenu sera au poids qui le représente comme $40^{cc},2$ sont au poids cherché.

3° On connaît le poids d'un certain volume de gaz sous une pression atmosphérique déterminée; si l'on voulait avoir le poids d'un volume donné de ce gaz à une autre pression, on y parviendrait par l'équation suivante : Le poids connu du gaz est au poids cherché à la pression observée, comme la hauteur barométrique à laquelle on a pesé le gaz est à la hauteur barométrique observée.

ARTICLE II. — Loi de Gay-Lussac sur la combinaison des gaz.

Avant de commencer l'analyse des gaz, il importe de faire connaître la loi de Gay-Lussac sur leur combinaison.

Les gaz s'unissent entre eux dans des rapports simples, et si le composé est gazeux ou volatil, on remarque également un rapport simple entre son volume et celui des gaz avant leur combinaison. Voici quelques exemples qui feront mieux comprendre cette belle loi :

2 vol. d'hydrogène et 1 vol. d'oxygène.	=	2 vol. de vapeur d'eau.
2 vol. d'azote et 1 vol. d'oxygène.....	=	2 vol. de protoxyde d'azote.
2 vol. d'azote et 2 vol. d'oxygène......	=	4 vol. de bioxyde d'azote.
2 vol. d'azote et 4 vol d'oxygène......	=	4 vol. d'acide hypo-azotique.
2 vol. de chlore et 1 vol. d'oxygène....	=	2 vol. d'acide hypochloreux.
2 vol. de chlore et 4 vol. d'oxygène....	=	4 vol. d'acide hypochlorique.
2 vol. d'azote et 6 vol. d'hydrogène...	=	4 vol. d'ammoniaque.
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. de chlore..	=	4 vol. d'acide chlorhydrique.
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. de vap. d'iode.	=	4 vol. d'acide iodhydrique.
2 vol. d'hydrogène et 2 vol. de brome..	=	4 vol. d'acide bromhydrique.
1 vol. d'hydrogène et $\frac{1}{6}$ de vol. de vap. de soufre........................	=	1 vol. d'acide sulfhydrique.
6 vol. d'hydrogène et 1 vol. de vap. de phosphore........................	=	4 vol. d'hydrogène phosphoré.
2 vol. de vap. de carbone et $\frac{1}{2}$ vol. d'oxygène........................	=	2 vol. d'oxyde de carbone.
2 vol. de vap. de carbone et 1 vol d'azote.	=	1 vol. de cyanogène.

CHAPITRE V.

ANALYSE DES GAZ COMPOSÉS.

ARTICLE PREMIER. — Analyse des combinaisons de l'azote avec l'oxygène et l'hydrogène.

L'azote forme, en s'unissant avec l'oxygène, les cinq combinaisons suivantes :

Protoxyde d'azote....................	AzO
Bioxyde d'azote....................	AzO^2

Acide azoteux......................	AzO^3
Acide hypo-azotique................	AzO^4
Acide azotique.....................	AzO^5

L'oxygène et l'azote se combinent en volumes dans les rapports suivants pour former les composés qui précèdent :

2 vol. d'azote + 1 vol. d'oxygène = 2 vol. de protoxyde d'azote.
2 vol. d'azote + 2 vol. d'oxygène = 4 vol. de bioxyde d'azote.
2 vol. d'azote + 3 vol. d'oxygène = acide azoteux.
2 vol. d'azote + 4 vol. d'oxygène = 4 vol. d'acide hypo-azotique.
2 vol. d'azote + 5 vol. d'oxygène = acide azotique.

§ 1. Analyse du protoxyde d'azote.

La composition du protoxyde d'azote a été déterminée par Gay-Lussac, en le décomposant à une température élevée, à l'aide du potassium, qui s'empare de l'oxygène et met l'azote en liberté. Pour exécuter cette analyse (fig. 30),



Fig. 30.

on fait passer un volume de gaz exactement mesuré dans une petite cloche courbe remplie de mercure; puis on introduit un fragment de potassium dans la partie courbe de

la cloche, au moyen d'une tige de fer et l'on chauffe, en tenant la cloche avec la main. Après le refroidissement, on mesure de nouveau et l'on trouve que le volume du résidu gazeux est égal à celui du protoxyde d'azote employé. On en conclut naturellement que ce composé renferme exactement son volume de gaz azote. On établira sa composition, en retranchant la densité de l'azote de celle du protoxyde d'azote. En effet, on a ainsi :

Densité du gaz protoxyde d'azote..........	1,5269
Densité du gaz azote....................	0,9720
Différence..........	0,5549

0,5549 représentent la moitié de la densité du gaz oxygène qui est de 0,5528 :

Par conséquent, un volume de protoxyde d'azote contient :

1 volume d'azote	0,9720
$\frac{1}{2}$ volume d'oxygène	0,5528
	1,5248

Il est un autre moyen, peut-être plus exact, d'analyser le protoxyde d'azote ; il consiste à introduire un volume mesuré de ce gaz et quelques fragments de sulfure de baryum dans une cloche courbe, et à chauffer à l'aide d'une lampe à esprit de vin. Le sulfure de baryum s'empare de tout l'oxygène, passe à l'état de sulfate de baryte, et l'azote devient libre.

On peut également faire l'analyse de ce gaz en le décomposant par l'hydrogène.

On introduit dans un eudiomètre à mercure (fig. 31) 100 volumes de protoxyde d'azote et 150 volumes de gaz hydrogène, et l'on y fait

Fig. 31.

passer une étincelle électrique; il ne reste après la combustion que 150 volumes de gaz. On y ajoute alors 50 volumes de gaz oxygène et l'on y fait passer de nouveau une étincelle électrique. Après la seconde combustion, il ne reste que 125 volumes de gaz; les 75 qui ont disparu sont formés d'oxygène et d'hydrogène, c'est-à-dire de 25 d'oxygène et de 50 d'hydrogène. Le dernier mélange restant renferme 100 volumes d'azote, puisqu'il occupe 125 volumes et qu'il contient 25 d'oxygène. Ainsi, 100 volumes de protoxyde d'azote sont formés de 100 volumes d'azote et de 50 volumes d'oxygène condensés.

§ 2. Analyse de bioxyde d'azote.

On fait l'analyse du bioxyde d'azote en le chauffant, comme le protoxyde d'azote, dans une cloche courbe contenant un fragment de potassium ou de sulfure de baryum; l'oxygène est absorbé, et, après le refroidissement, on ne trouve plus que la moitié du volume gazeux employé.

Le bioxyde d'azote est donc formé de volumes égaux de gaz oxygène et de gaz azote sans condensation. En effet, si l'on retranche :

De la densité du bi-oxyde d'azote........	1,039
La $\frac{1}{2}$ densité du gaz azote................	0,486
Il reste,.............	0,553

qui forme à peu près la $\frac{1}{2}$ densité de l'oxygène.

§ 3. Analyse de l'acide azoteux.

Lorsqu'on fait passer dans une éprouvette pleine de mercure 400 volumes de bioxyde d'azote, 100 volumes d'oxygène et un peu de dissolution alcaline, les deux gaz se combinent et forment de l'acide azoteux, qui s'unit avec l'alcali employé. 4 volumes de bioxyde d'azote étant composés de

2 volumes d'azote et de 2 volumes d'oxygène, il en résulte que l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène. Cet acide se produit également en traitant par l'acide sulfurique 4 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène.

L'analyse de l'azotite d'argent prouve que telle est la composition de l'acide azoteux. En effet, 10 grammes d'azotite d'argent contiennent 2,468 d'acide azoteux ; d'un autre côté, si l'on décompose la même quantité d'azotite d'argent par le cuivre métallique dans un tube de verre, et si l'on recueille l'azote qui se dégage, on trouve que 2,468 sont formés de :

Azote	0,910
Oxygène	1,558
	2,468

§ 4. Analyse de l'acide hypo-azotique.

On peut analyser l'acide hypo-azotique par le procédé de Gay-Lussac ou par celui de Dulong. Le premier consiste à déterminer la capacité d'un petit ballon, à y faire le vide, puis à y introduire 200 volumes de bioxyde d'azote et à mettre le ballon en communication avec une cloche remplie d'oxygène sec. Le bioxyde d'azote se transforme en acide hypo-azotique, et l'on observe qu'il est entré dans le ballon 400 volumes d'oxygène, dont une partie remplace le gaz qui a disparu. L'absorption est égale à 200 volumes, et comme on a employé 200 volumes de bioxyde d'azote et 100 volumes d'oxygène, il en résulte que l'acide hypo-azotique est composé de 1 volume de gaz azote et de 2 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes.

Dulong a déterminé la composition de l'acide hypo-azotique en le mettant en contact, à une température rouge, avec du fer ou du cuivre, qui absorbe l'oxygène et met

l'azote en liberté. On introduit une quantité connue d'acide hypo-azotique dans un tube ou dans une petite cornue de verre, qui communique avec un tube de verre ou de porcelaine rempli de fer ou de cuivre (fig. 32). On adapte à

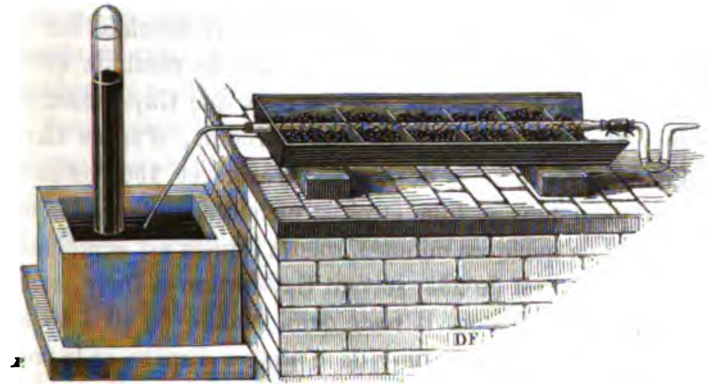


Fig. 32.

l'autre extrémité un tube recourbé pour recueillir le gaz sur le mercure, on chasse l'air par un courant d'acide carbonique, on chauffe le métal jusqu'au rouge, puis on volatilise à une douce chaleur l'acide hypo-azotique, et l'on reçoit l'azote dans une éprouvette graduée. On fait passer enfin un courant d'acide carbonique dans l'appareil, pour entraîner tout l'acide hypo-azotique et l'azote. Le volume du gaz dégagé, le poids du métal et celui du tube, avant et après l'opération, feront connaître les rapports de l'oxygène et de l'azote.

§ 5. Analyse de l'acide azotique.

Cavendish le premier a reconnu la véritable nature de l'acide azotique, et en a même déterminé assez exactement la composition. Il fit passer sur le mercure une légère dissolution de potasse, de l'air et de l'oxygène, et, sous l'influence de l'électricité longtemps prolongée, il observa qu'une

partie du mélange gazeux avait disparu et qu'il s'était formé de l'azotate de potasse. Dans une expérience, qui avait duré un mois, Cavendish trouva que 1 volume d'azote s'était combiné avec 2,3 d'oxygène. C'était une légère erreur qui fut corrigée plus tard par d'autres méthodes d'analyse.

Davy et Dalton firent de nouvelles recherches sur la composition de l'acide azotique, mais les résultats qu'ils obtinrent s'éloignent un peu de ceux que Gay-Lussac fit connaître après eux. Lorsqu'on introduit, d'après Gay-Lussac, 133 volumes de bioxyde d'azote et 150 volumes d'oxygène dans un tube étroit et plein d'eau, on remarque au bout de quelques minutes, que la liqueur est acide, que l'absorption est de 233, suivant Gay-Lussac et Davy, et de 230, d'après Dalton. Il reste dans le tube de 50 à 53 de gaz oxygène. Tout le bioxyde d'azote a disparu et le produit obtenu est de l'acide azotique pur. On peut s'en assurer en l'essayant par le sulfate rouge de manganèse, qui n'est pas décoloré par l'acide azotique et qui l'est à l'instant par l'acide hypo-azotique. Si l'on opérait sur un volume plus considérable de bioxyde d'azote, il se formerait de l'acide hypo-azotique. Ainsi, Gay-Lussac a vu qu'en produisant une absorption de 180 de bioxyde d'azote et de 100 d'oxygène, l'acide formé décolore promptement le sulfate rouge de manganèse. Ce sel a été encore décoloré, lorsque l'absorption du bioxyde d'azote a été de 160, de 150 et même de 138; mais il ne l'a pas été dans l'expérience dans laquelle il n'y a eu que 134 volumes de bioxyde d'azote absorbés.

L'acide azotique est donc formé de 1 volume de gaz azote et de 2 volumes et $\frac{1}{2}$ de gaz oxygène.

Gay-Lussac a vérifié les résultats qui précèdent, en décomposant par la chaleur un azotate, qui ne donne que de l'acide hypo-azotique et de l'oxygène. Celui de plomb rem-

plit parfaitement cet objet, puisqu'il se décompose facilement en donnant des vapeurs rouges très épaisses et qu'il ne contient pas d'eau. Pour apprécier la quantité d'eau que l'acide azotique renferme, on ajoute à un poids connu de celui-ci un excès d'oxyde de plomb, on évapore jusqu'à siccité et l'on pèse le résidu. La différence entre le poids de ce résidu et celui de l'acide azotique et de l'oxyde de plomb donnera le poids de l'eau, que renfermait l'acide.

Pour établir la composition de l'acide azotique anhydre, on transforme, par exemple, 10 grammes d'oxyde de plomb en azotate de plomb, on pèse et l'on trouve que 10 grammes d'azotate de plomb se composent de :

Oxyde de plomb	6gr.,738
Acide azotique	3gr.,262
	10gr.,000

On évalue ensuite la quantité d'azote que contient l'azotate de plomb, en le décomposant par la chaleur et en faisant passer les produits volatils sur du cuivre métallique

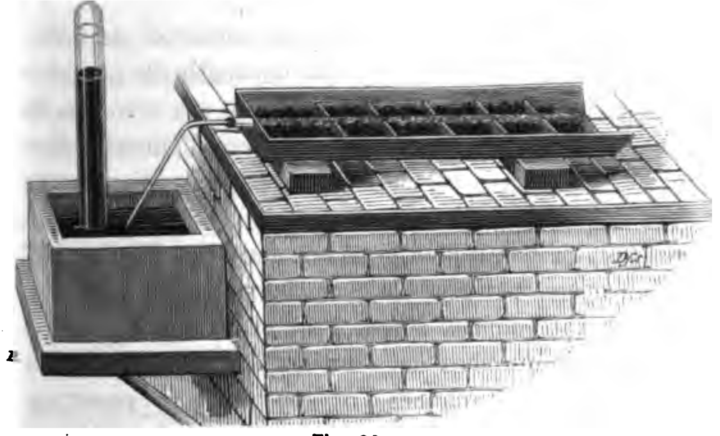


Fig. 33.

chauffé. L'expérience se fait dans un tube de verre peu fusible (fig. 33), fermé par un bout. On y introduit d'abord

du bicarbonate de soude, puis du cuivre métallique, l'azotate de plomb et enfin de la tournure de cuivre. On adapte à l'extrémité ouverte du tube un autre tube recourbé, qui plonge dans le mercure. On chasse l'air contenu dans l'appareil, en chauffant le bicarbonate de soude, qui produit un dégagement d'acide carbonique, on élève jusqu'au rouge la température du cuivre, puis on décompose par la chaleur l'azotate de plomb. Le cuivre s'empare de l'oxygène libre et de celui de l'acide hypo-azotique, et l'azote est recueilli dans l'éprouvette, qui contient une dissolution alcaline. Un nouveau degagement d'acide carbonique chasse complétement l'azote du tube. On mesure ce gaz avec soin et l'on trouve que l'acide azotique est formé de :

1 volume d'azote..................	0,971
2 volumes et $\frac{1}{2}$ d'oxygène..........	2,764
	3,735

§ 6. Analyse de l'ammoniaque.

L'ammoniaque se décompose sous l'influence de l'électricité, et c'est par ce moyen que Berthollet fils parvint à déterminer exactement la proportion de ses éléments. En effet, lorsqu'on fait passer une longue série d'étincelles électriques à travers un volume connu de gaz ammoniac contenu dans un eudiomètre, on trouve que le volume de ce gaz a doublé et qu'il n'est plus formé que d'azote et d'hydrogène. Si l'on opère, par exemple, sur 100 volumes de gaz, il se formera 150 volumes d'hydrogène et 50 d'azote. Pour le prouver, on introduit dans un eudiomètre 100 volumes du mélange et 50 volumes d'oxygène ; on y fait passer une étincelle électrique, et l'on mesure ensuite le résidu qui n'est plus que de 37,5. L'absorption a donc été de 112,5, chiffre qui représente 75 volumes d'hydrogène et 37,5 d'oxy-

gène. Par conséquent, les 100 volumes de mélange gazeux, sur lesquels on a opéré, contiennent 75 d'hydrogène et 25 d'azote. Du reste, si l'on met le résidu en contact avec le phosphore, tout l'oxygène sera absorbé et il ne restera réellement que 25 d'azote. Puisque les 100 volumes de mélange gazeux proviennent de 50 volumes de gaz ammoniac, 100 volumes de ce gaz renferment 150 d'hydrogène et 50 d'azote.

On peut vérifier ce résultat par le calcul ; en effet :

La densité de $\frac{1}{2}$ volume d'azote.......	= 0,486
La densité de 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène.	= 0,104
La densité de 1 volume d'ammoniaque.	= 0,590

L'expérience a donné 0,576 qui se rapproche du nombre obtenu par le calcul.

Lorsqu'on mêle 100 volumes de gaz ammoniac avec 100 volumes d'acide chlorhydrique, on observe que les deux gaz disparaissent et forment un sel solide, le chlorhydrate d'ammoniaque. Ils se combinent donc à volumes égaux.

L'action du chlore sur l'ammoniaque sert également à vérifier les résultats qui précèdent ; en effet, 3 volumes de chlore et 3 volumes d'ammoniaque produisent 1 volume d'azote, 3 volumes d'hydrogène qui se combinent avec 3 volumes de chlore, et du sel ammoniac provenant de la combinaison de 6 volumes d'acide chlorhydrique avec 6 volumes de gaz ammoniac. La réaction est représentée en équivalents par la formule suivante :

$$4AzH^3 + 3Cl = 3\,(AzH^3,HCl) + Az.$$

ARTICLE II. — ANALYSE DES COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE.

Le chlore forme, en se combinant avec l'oxygène, les composés suivants :

Acide hypochloreux..................	ClO
Acide chloreux......................	ClO^3
Acide hypochlorique.................	ClO^4
Acide chlorique.....................	ClO^5
Acide perchlorique..................	ClO^7

§ 1. Analyse des acides hypochloreux et hypochlorique.

M. Balard (1) a déduit la composition de l'acide hypochloreux de celle de l'acide chlorhydrique, en faisant agir ces deux acides l'un sur l'autre et en les transformant ainsi en eau et en chlore.

Voici comment on opère :

On remplit sur la cuve à mercure de gaz acide chlorhydrique bien sec, un flacon usé à l'émeri ; on y introduit ensuite une petite ampoule de verre, remplie d'acide hypochloreux et fermée à la lampe ; on bouche le flacon et l'on agite de manière à briser la petite ampoule. Aussitôt que l'acide hypochloreux et l'acide chlorhydrique sont en contact, la décomposition a lieu avec dégagement de chaleur, et l'intérieur du flacon prend une teinte jaune. Après le refroidissement, on ouvre sur le mercure le flacon, et l'on observe qu'il n'y a pas eu d'absorption et que, par conséquent, dans sa décomposition par l'acide hypochloreux, l'acide chlorhydrique a été transformé en un volume de chlore exactement égal au sien. Or, 1 volume d'acide chlorhydrique contient $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène ; l'acide hypochloreux, qui a converti cet hydrogène en eau, a donc cédé $\frac{1}{4}$ de volume d'oxygène.

D'un autre côté, l'acide chlorhydrique décomposé ne peut fournir que $\frac{1}{2}$ volume de chlore, et comme il s'en est formé un volume entier, l'autre $\frac{1}{2}$ volume a été évidemment fourni par l'acide hypochloreux ; ainsi, 2 volumes

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LVII, p. 280.

d'acide hypochloreux contiennent 2 volumes de chlore et 1 volume d'oxygène.

Si l'on soumet à l'action de la chaleur l'acide hypochloreux, il se décompose en 2 volumes de chlore, qui est absorbé par la potasse et 1 volume d'oxygène.

La composition de l'acide hypochloreux peut être déterminée également par le procédé que Gay-Lussac a employé, et qui consiste à préparer l'acide gazeux, en faisant passer du chlore à travers de l'oxyde de mercure contenu dans un tube bien refroidi, et à décomposer par la chaleur le gaz, qui est reçu dans un tube capillaire auquel on soude plusieurs ampoules. Les ampoules se remplissent, par suite de la décomposition de l'acide hypochloreux, de chlore et d'oxygène dans les proportions où ces deux gaz sont combinés dans l'acide hypochloreux. Dès que tout l'air est chassé de l'appareil, on ferme à la lampe les ampoules qui se trouvent remplies d'un mélange d'oxygène et de chlore. Si l'on ouvre ensuite une de ces ampoules dans une dissolution faible de potasse, le chlore est absorbé et la liqueur alcaline pénètre dans l'ampoule. On pèse alors celle-ci avec la liqueur alcaline qu'elle contient, on la pèse entièrement pleine du même liquide, on la pèse encore vide, et l'on trouve ainsi le rapport des volumes de chlore et d'oxygène qui forment l'acide hypochloreux ; on peut en conclure que cet acide est composé de 2 volumes de chlore et de 1 volume d'oxygène. Ce résultat est confirmé par le calcul ; en effet,

1 volume de chlore pèse.............	2,440
$\frac{1}{2}$ volume d'oxygène pèse.............	0,558
Densité de l'acide hypochloreux........	2,993

Gay-Lussac (1) a fait voir qu'un volume de gaz hypochloreux contenant un égal volume de chlore et un demi-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. V, 3e série, p. 281.

volume d'oxygène, et ces deux corps ayant dans l'acide le même pouvoir décolorant, le titre d'une dissolution d'acide hypochloreux doit être attribué pour une moitié au chlore et pour l'autre à l'oxygène. Ainsi une dissolution ayant un titre de 1000 degrés, il en appartiendrait 500 au chlore et 500 à l'oxygène. Pour mesurer l'acide hypochloreux, il suffit de mesurer le chlore ; l'oxygène et le chlore qui le composent, possédant le même pouvoir décolorant, le titre de l'acide divisé par 2 donnera le titre en chlore.

Pour connaître le titre du chlore contenu dans une dissolution, on a pris pour unité de force celle qui lui est propre sous le volume de 1 litre. Cette force est divisée en 100 degrés. Ainsi 1 degré représentera 10^{cc} de chlore, 10 degrés 100^{cc}, et 100 degrés 1000^{cc} ou un litre.

On sait que, d'après Descroizilles, 5 grammes d'acide sulfurique concentré auquel on ajoute assez d'eau pour former 50^{cc}, sont représentés par 100 degrés, et 6^{gr}, 125, équivalent de l'acide, par 122,728 degrés. Chaque degré équivaut en volume à 1 centimètre cube. D'un autre côté, le poids d'un litre de chlore est de 3^{gr},168 et son équivalent, 4^{gr},43, valant, comme celui de l'acide sulfurique, 122,728 degrés alcalimétriques, les 3^{gr},168 de chlore vaudront 87,860 degrés. C'est d'après ces données que Gay-Lussac a dressé la table suivante :

Table donnant les rapports des degrés chlorométriques aux degrés alcalimétriques.

DEGRÉS chlorométriques dans 1 litre.	DEGRÉS alcalimétriques dans 50cc.	DEGRÉS alcalimétriques dans 50cc.	DEGRÉS chlorométriques dans 1 litre de chlore.
1	0,878609	1	1,13816
2	1,757218	2	2,27632
3	2,635827	3	3,41448
4	3,514436	4	4,55264
5	4,393045	5	5,69080
6	5,271654	6	6,82896
7	6,150263	7	7,96712
8	7,028872	8	9,10528
9	7,907481	9	10,24344
10	8,786090	10	11,38160

Si l'on voulait faire de l'hypochlorite neutre de potasse, par exemple, avec 150^{cc} d'acide hypochloreux au titre de 1100^{cl}, la potasse étant au titre de 100^{al}, quel volume faudrait-il prendre de celle-ci ? Si l'on porte le volume de l'acide hypochloreux de 150^{cc} à 1000^{cc}, on aura pour son titre :

$$1000^{cc} : 150^{cc} :: 1100^{cl} : x^{cl} = 165^{cl}.$$

165^{cl} correspondent, d'après la table, à $143^{al},55$; il faudra donc ajouter à l'acide hypochloreux $143^{al},55$ pour former l'hypochlorite de potasse.

Gay-Lussac a analysé l'acide hypochlorique par le procédé que nous avons décrit pour l'acide hypochloreux. Le mélange gazeux, provenant de la décomposition de l'acide hypochlorique, est formé de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de chlore. On obtient du reste la densité de cet acide en faisant la somme de la densité de l'oxygène et de $\frac{1}{2}$ densité du chlore.

Densité de l'oxygène..............	1,1056
$\frac{1}{2}$ densité du chlore................	1,2200
Densité de l'acide hypochlorique...	2,3256

L'analyse des acides chloreux, chlorique et perchlorique ne s'opérant pas par la méthode des volumes, nous n'exposerons pas les moyens que l'on a employés pour déterminer la composition de ces acides.

§ 2. — Analyse de l'acide chlorhydrique.

Le chlore et l'hydrogène se combinent à la température ordinaire sous l'influence de la lumière diffuse, et donnent naissance à l'acide chlorhydrique. Cette combinaison résulte de l'union de volumes égaux de chlore et d'hydrogène non condensés. La combinaison de ces deux gaz se fait avec explosion, si le vase qui renferme le mélange est exposé à l'action des rayons solaires, de l'électricité ou d'une température élevée.

Si l'on opère à la température ordinaire et à la lumière diffuse, on peut, en combinant directement les deux gaz, déterminer les proportions suivant lesquelles ils se combinent. A cet effet, on remplit un ballon d'hydrogène sec (fig. 34) et on l'adapte par son col usé à l'émeri (fig. 35), à un flacon plein de chlore également sec et pur, et exactement de la même capacité que le ballon. On place l'appareil dans un endroit bien éclairé, mais à l'abri des rayons solaires. Les deux gaz se combinent peu à peu, produisent de l'acide chlorhydrique et, au bout de quelques jours, la décoloration a lieu. Cependant, il est nécessaire d'exposer le mélange, le troisième jour, pendant une demi-heure, à l'action des rayons solaires, pour que la combinaison soit complète. Si l'on sépare alors sous le mercure le ballon du flacon, on observe que le volume gazeux reste le même, et que le

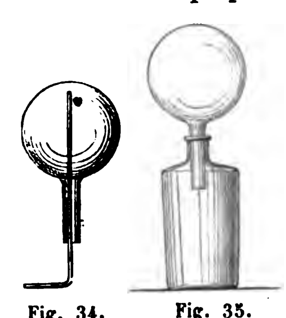


Fig. 34. Fig. 35.

mercure ne s'élève pas dans l'appareil. Le gaz qui s'est formé n'attaque pas ce métal, mais il est complétement soluble dans l'eau.

Les résultats fournis par la synthèse sont confirmés par l'analyse. Si l'on introduit dans une cloche courbe pleine de mercure (fig. 36) un volume déterminé d'acide chlorhy-

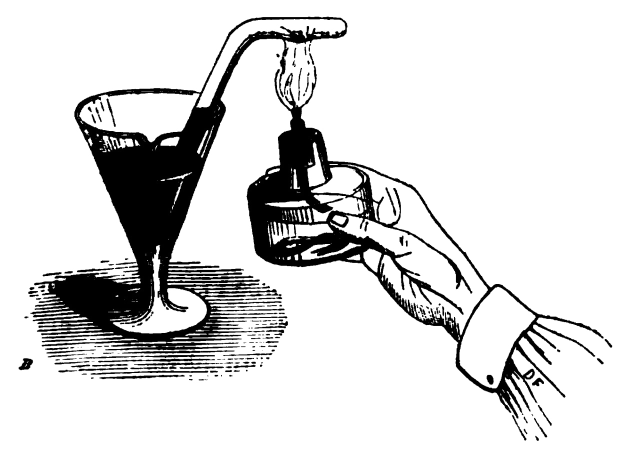


Fig. 36.

drique, si, à l'aide d'une tige de fer, on y fait passer un fragment de potassium, et enfin, si l'on chauffe légèrement, le potassium se combine avec le chlore et met l'hydrogène en liberté. On mesure ensuite le résidu gazeux, et l'on trouve que son volume est exactement la moitié de celui de l'acide chlorhydrique. 2 volumes de ce gaz sont donc formés d'un volume d'hydrogène et d'un volume de chlore.

En faisant la somme de la moitié de la densité du chlore et de l'hydrogène, on aura celle de l'acide chlorhydrique.

$\frac{1}{2}$ densité de l'hydrogène...........	0,0346
$\frac{1}{2}$ densité du chlore...............	1,2108
Densité de l'acide chlorhydrique....	1,2454

§ 8. Analyse des acides bromhydrique, iodhydrique et fluorhydrique.

a. *Acide bromhydrique.* — Lorqu'on fait agir le brome sur l'hydrogène, on reconnaît que la combinaison n'a pas lieu sous l'influence des rayons solaires, ni à l'approche d'un corps en combustion, et qu'elle ne s'effectue qu'à la température rouge. On obtient alors un gaz incolore, d'une odeur piquante, très soluble dans l'eau, et présentant la plupart des caractères de l'acide chlorhydrique.

L'analyse de l'acide bromhydrique peut être exécutée par le même procédé que pour l'acide chlorhydrique. On introduit dansune cloche courbe 100 volumes d'acide bromhydrique, puis un globule de potassium ; on chauffe et l'on reconnaît que le potassium absorbe l'iode, et que le résidu formé d'hydrogène pur ne présente plus que la moitié du volume du gaz employé, c'est-à-dire 50 volumes.

Si l'on ajoute :

A la $\frac{1}{2}$ densité de l'hydrogène........	0,0346
La $\frac{1}{2}$ densité de la vapeur de brome...	2,6966

on aura :

La densité de l'acide bromhydrique...	2,7312

Ainsi, l'acide bromhydrique est formé, comme l'acide chlorhydrique, de $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène et de $\frac{1}{2}$ volume de vapeur de brome.

On représente l'équivalent de l'acide bromhydrique, comme celui des acides hydrogènes, par 4 volumes qui sont formés de 2 volumes d'hydrogène et de 2 volumes de vapeur de brome.

b. *Acide iodhydrique.* — L'iode ne se combine avec l'hydrogène ni sous l'influence des rayons directs du soleil, ni par l'approche d'un corps en combustion, ni en faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge un

mélange de vapeur d'iode et de gaz hydrogène. L'affinité de ces deux corps est tellement faible que, lorsqu'on traite un iodure alcalin par l'acide sulfurique concentré, on obtient un mélange d'acide sulfureux et d'iode. Cependant l'acide iodhydrique présente la plus grande analogie avec les acides chlorhydrique et bromhydrique, et a la même composition. L'acide iodhydrique étant décomposé par le mercure, on ne peut pas en faire l'analyse, en le chauffant avec le potassium dans une cloche courbe. Il faut donc avoir recours à une méthode indirecte pour en reconnaître la composition. On la déduit de la densité de la vapeur d'iode et de celle de l'hydrogène et de l'acide iodhydrique lui-même. En effet,

	La $\frac{1}{2}$ densité de l'hydrogène.........	0,0346
ajoutée à :		
	La $\frac{1}{2}$ densité de la vapeur d'iode......	4,3580
donne :		
	La densité de l'acide iodhydrique...	4,3926

L'acide iodhydrique est donc formé, comme les deux précédents, d'un volume de gaz hydrogène et d'un volume de vapeur d'iode.

c. *Acide fluorhydrique.* — Cet acide, dont on n'a pas encore pu faire l'analyse, offre la plus grande analogie avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, et l'on admet qu'il est formé, comme eux, de volumes égaux de fluor et d'hydrogène sans condensation. Cependant, comme le fluor n'a pas été isolé jusqu'ici, cette composition n'est admise que d'une manière hypothétique.

Cette hypothèse repose sur la conversion d'un poids connu de fluorure de calcium en sulfate de chaux à l'aide de l'acide sulfurique. On pèse le sulfate après avoir chassé l'excès d'acide, et comme sa composition est connue, on peut en déduire le poids du calcium et par conséquent celui du fluor contenu dans le fluorure.

ARTICLE III. — ANALYSE DES COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE

Le soufre forme, en se combinant avec l'oxygène, les composés suivants :

Acide hyposulfureux..................	S^2O^2
Acide sulfureux.....................	SO^2
Acide sulfurique....................	SO^3

On a découvert dans ces derniers temps de nouveaux acides oxygénés du soufre, contenant le même nombre d'équivalents d'oxygène et des proportions différentes de soufre ; voici les combinaisons qui forment cette série à laquelle on a donné le nom de *série thionique* :

Acide hyposulfurique.................	S^2O^5
Acide hyposulfurique monosulfuré......	S^3O^5
Acide hyposulfurique bisulfuré.........	S^4O^5
Acide hyposulfurique trisulfuré.........	S^5O^5

§ 1. Analyse de l'acide sulfureux.

On détermine la composition de l'acide sulfureux en brûlant du cinabre dans une cloche courbe contenant 100 parties de gaz oxygène, et chauffée à la lampe. Le mercure est mis en liberté, l'oxygène se combine avec le soufre, et l'on trouve dans la cloche 97 ou 98 parties de gaz sulfureux, au lieu de 100 d'oxygène. Cette différence tient sans doute à la présence d'une petite quantité d'hydrogène dans le soufre du cinabre. On peut admettre qu'un volume d'acide sulfureux renferme 1 volume d'oxygène. On aura, par conséquent, le poids de la vapeur de soufre contenue dans un volume d'acide sulfureux en retranchant de :

La densité de l'acide sulfureux......	2,2340
La densité de l'oxygène............	1,1056
$\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre. .	1,1284

1 volume d'acide sulfureux est donc formé de 1 volume d'oxygène et de $\frac{1}{6}$ de volume de vapeur de soufre. L'équivalent de l'acide sulfureux correspondant à 2 volumes, on en conclut que 2 volumes d'acide sulfureux renferment $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre.

D'après les expériences de Gay-Lussac, lorsqu'on fait brûler du soufre dans le gaz oxygène, on obtient 1 volume d'acide sulfureux moindre que celui de l'oxygène employé. Cela tient sans doute à la formation d'une quantité assez considérable d'acide sulfurique hydraté, et, peut-être aussi, à la présence de l'hydrogène dans le soufre. Avec le cinabre il ne se forme que des traces d'acide sulfurique anhydre.

§ 2. Analyse de l'acide sulfurique anhydre.

On peut établir la composition de l'acide sulfurique anhydre, en le faisant passer en vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge. Il se décompose en un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux, dans le rapport de 2 volumes du premier et de 1 volume du second. Le soufre est représenté par $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur et l'oxygène par 3 volumes condensés en 2 volumes.

$\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre.....	2,218
3 volumes d'oxygène.............	3,318
	5,536

Pour reconnaître la proportion d'eau contenue dans l'acide sulfurique monohydraté, on combine un poids connu de cet acide avec un excès d'oxyde de plomb. On chauffe le mélange, puis on le calcine et la perte de poids qu'il éprouve fait connaître la proportion d'eau. On trouve ainsi que l'acide sulfurique monohydraté est composé de 2 volumes de vapeur d'acide anhydre et de 2 volumes de vapeur d'eau condensés en 3 volumes.

§ 3. Analyse de l'acide sulfhydrique.

On peut analyser l'acide sulfhydrique, en le décomposant par un métal dans une cloche courbe, comme on le fait pour les autres acides hydrogénés; le métal se combine avec le soufre et déplace l'hydrogène. On ne doit pas employer pour cette analyse le potassium, ainsi que nous l'avons recommandé pour les acides chlorhydrique et bromhydrique, par la raison qu'il ne décompose pas entièrement l'acide sulfhydrique et produit du sulfhydrate de sulfure de potassium.

Il faut donc remplacer le potassium par un autre métal qui sépare complétement l'hydrogène. L'étain est très convenable pour cet usage. On introduit dans une cloche courbe, sur le mercure, 100 volumes d'acide sulfhydrique et un petit fragment d'étain, on chauffe et l'on reconnaît que le soufre se combine avec l'étain et qu'il ne reste plus dans la cloche que de l'hydrogène pur. On observe, en outre, que le volume gazeux est resté le même et que, par conséquent, 1 volume d'acide sulfhydrique renferme 1 volume de gaz hydrogène.

Si l'on retranche de :

La densité de l'acide sulfhydrique.....	1,1912
La densité du gaz hydrogène........	0,0692
On aura :....................	1,1220

1,1220 forment $\frac{1}{6}$ de la densité de la vapeur de soufre.

Ainsi, 2 volumes d'acide sulfhydrique sont formés de 2 volumes de gaz hydrogène et de $\frac{1}{3}$ de volume de vapeur de soufre. L'équivalent de la vapeur de soufre serait donc représenté par $\frac{1}{3}$ de volume.

ARTICLE IV. — COMBINAISONS DU CARBONE AVEC L'OXYGÈNE, L'HYDROGÈNE ET L'AZOTE.

Parmi les nombreux composés de carbone et d'oxygène nous n'examinerons que les deux combinaisons suivantes :

Oxyde de carbone....................	CO
Acide carbonique....................	CO^2

§ 1. Analyse de l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone est sans action sur l'oxygène à la température ordinaire, mais, à la température rouge, il se combine avec la moitié de son volume de ce gaz et produit un volume égal au sien d'acide carbonique.

Pour faire l'analyse de l'oxyde de carbone, on introduit 100 volumes de ce gaz et 100 volumes de gaz oxygène dans l'eudiomètre à mercure (fig. 37), dont nous donnerons la description plus loin. On enflamme le mélange par l'étincelle électrique et l'on reconnaît que le résidu gazeux est réduit à 150 volumes. Si l'on introduit dans l'eudiomètre de la potasse, l'acide carbonique est absorbé et le gaz restant est formé de 50 volumes d'oxygène pur. Il s'est donc produit 100 volumes d'acide carbonique, c'est-à-dire un volume égal à celui de l'oxyde de carbone employé.

Fig. 37.

Puisque un volume d'oxyde de carbone se combine avec $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène pour donner naissance à 1 volume d'acide carbonique ; puisque, d'un autre côté, 1 volume de gaz acide carbonique contient 1 volume de gaz oxygène, 1 volume de gaz oxyde de carbone doit être

formé de 1 volume de vapeur de carbone et de ½ volume de gaz oxygène.

Si l'on soustrait de :

La densité de l'oxyde de carbone......	0,9670
La ½ densité de l'oxygène...........	0,5528

On trouve :

La quantité de carbone...........	0,4142

Ce dernier chiffre représente le poids du carbone contenu dans un volume d'oxyde de carbone, mais il est évident que ce n'est que par hypothèse que nous admettons que 0,4142 forme un volume de vapeur de carbone. En effet, un volume de gaz oxyde de carbone, qui contient ½ volume d'oxygène, peut renfermer soit ½ volume de vapeur de carbone sans condensation, soit 1 volume de vapeur de carbone condensée en ½ volume. Dans le premier cas la densité de la vapeur de carbone serait de 0,8284.

L'oxyde de carbone s'unit avec le chlore, lorsqu'on expose le mélange à l'action de la radiation solaire, et produit une combinaison nouvelle que l'on a désignée sous le nom d'*acide chloroxycarbonique*. Si l'on prend 1 volume de chlore et 1 volume d'oxyde de carbone, on reconnaît qu'après la combinaison des deux gaz, le mélange est réduit de moitié. S'il en est ainsi, on aura la densité de l'acide chloroxycarbonique, en ajoutant à :

La densité du chlore...............	2,440
La densité de l'oxyde de carbone......	0,967
Densité de l'acide chloroxycarbonique.	3,407

§ 2. Analyse de l'acide carbonique.

Lavoisier fit connaître, en 1776, la nature de l'acide carbonique, et détermina même la proportion des principes

qui le constituent. Cette étude fut reprise ensuite par Allen et Pepys, Théodore de Saussure, Guyton de Morveau et Davy qui confirmèrent à peu près les résultats obtenus par Lavoisier.

Pour déterminer la composition de l'acide carbonique, Allen, Pepys et Guyton de Morveau se servirent d'un appareil formé de deux gazomètres, communiquant par des tubes intermédiaires avec un tube de porcelaine ou de platine foré. Lorsqu'on veut convertir le diamant ou le charbon en acide carbonique, on en dépose une certaine quantité dans une petite cuiller de platine dans l'intérieur du tube, on élève la température au rouge, et l'on fait passer du gaz oxygène à travers le tube de porcelaine ou de platine. L'oxygène brûle le charbon, produit de l'acide carbonique, et se rend dans une cloche de mercure; de cette cloche on peut le faire passer dans une autre cloche placée à l'autre extrémité de l'appareil. On répète cette opération jusqu'à ce que l'on juge qu'il s'est formé assez d'acide carbonique. On observe alors que le gaz rassemblé dans une des cloches graduées n'a pas changé de volume. Si on le met en contact avec une dissolution de potasse, l'acide carbonique est absorbé, et le résidu gazeux est formé d'oxygène pur. Si l'on compare le poids de ces deux gaz à celui de l'oxygène employé et du charbon brûlé, on les trouve sensiblement les mêmes.

Davy observa dans ses essais sur la combustion du diamant que celui-ci, après avoir été chauffé fortement à l'aide d'une lentille dans une capsule mince de platine, continue à brûler dans le gaz oxygène, même quand on l'a retiré du foyer de la lentille; il eut alors la pensée d'adopter un procédé plus simple que celui que l'on avait employé avant lui. Après avoir introduit de l'oxygène pur dans un ballon plein de mercure, il y fit entrer un fragment de charbon

ou de diamant fixé dans une nacelle de platine ou à l'extrémité d'un gros fil de ce métal. Ensuite, au moyen d'une forte lentille, il brûla le diamant et le transforma en acide carbonique. Il reconnut, après le refroidissement, que le volume gazeux n'avait pas changé sensiblement, et admit, d'après le poids spécifique du gaz oxygène et de l'acide carbonique, que celui-ci est formé de deux proportions d'oxygène et d'une de carbone.

On conclut de l'expérience précédente que l'acide carbonique contient un volume égal au sien de gaz oxygène. Aussi, si l'on retranche de :

La densité de l'acide carbonique.....	1,5290
La densité de l'oxygène............	1,1056

on a :

Le poids du carbone............	0,4234

Ainsi, 0,4234 combinés avec 1,1056 d'oxygène forment l'acide carbonique.

MM. Dumas et Stas ont déterminé d'une manière précise la composition de l'acide carbonique et l'équivalent du carbone, en brûlant du diamant pur dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, à l'aide d'un courant d'oxygène pur et parfaitement desséché. L'acide carbonique produit par la combustion du diamant est absorbé dans une série de tubes contenant de la potasse. Il est toujours accompagné d'une certaine quantité d'oxyde de carbone; aussi est-il nécessaire de faire passer le gaz sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge, afin de convertir l'oxyde de carbone en acide carbonique.

Pour avoir la quantité d'acide carbonique produite par un poids connu de diamant, il suffit de peser les tubes qui contiennent la potasse, avant et après l'opération.

Il résulte des expériences de MM. Dumas et Stas que

l'acide carbonique est composé de 2 équivalents (200) d'oxygène et de 1 équivalent (75) de carbone.

§ 3. Analyse de l'hydrogène protocarboné.

Les composés de carbone et d'hydrogène sont solides, liquides ou gazeux. Nous n'examinerons que ces derniers.

On analyse l'hydrogène protocarboné ou gaz des marais, en le brûlant dans l'eudiomètre avec un excès d'oxygène. On fait passer dans cet instrument 100 volumes d'hydrogène protocarboné et 300 volumes de gaz oxygène, puis on enflamme par l'étincelle électrique le mélange gazeux qui se trouve réduit à 200 volumes. Le résidu gazeux renferme 100 volumes de gaz oxygène, et 100 volumes d'acide carbonique qu'on sépare par la potasse. Ainsi, il a fallu 200 volumes d'oxygène pour convertir en eau et en acide carbonique 100 volumes d'hydrogène protocarboné. Nous savons que 100 volumes d'acide carbonique contiennent 100 volumes d'oxygène et, par hypothèse, 100 volumes de vapeur de carbone. Les autres 100 volumes d'oxygène ont formé de l'eau avec 200 volumes de gaz hydrogène. Il en résulte que 1 volume d'hydrogène protocarboné est formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume de vapeur de carbone.

Si l'on ajoute à :

La densité de la vapeur de carbone..........	0,42840
La densité de 2 volumes d'hydrogène.........	0,13852

On aura :

La densité calculée de l'hydrogène protocarboné.	0,56692

qui se rapproche de la densité fournie par l'expérience.

L'hydrogène protocarboné est représenté par la formule C^2H^4.

§ 4. Analyse de l'hydrogène bicarboné.

Lorsqu'on fait passer une longue série d'étincelles électriques à travers le gaz hydrogène bicarboné, on observe que le carbone se dépose et qu'il double de volume. Une température élevée donne lieu aux mêmes phénomènes. Un mélange d'oxygène et d'hydrogène bicarboné détone, sous l'influence de la chaleur ou de l'électricité, et produit de l'eau et de l'acide carbonique. C'est sur cette propriété qu'est basé le procédé analytique que l'on emploie pour connaître la composition de l'hydrogène bicarboné. A cet effet, on introduit dans l'eudiomètre 100 volumes d'hydrogène bicarboné et 500 volumes d'oxygène, on fait passer l'étincelle électrique et la combustion a lieu. On ne doit pas opérer sur des volumes de gaz considérables, afin d'éviter une détonation violente qui pourrait briser l'appareil. Après la combustion, on mesure le gaz, on absorbe l'acide carbonique à l'aide d'une dissolution de potasse et l'on trouve qu'il s'est formé 200 volumes d'acide carbonique et qu'il reste 200 volumes d'oxygène pur. Par conséquent, 300 volumes d'oxygène ont été absorbés, 200 par le carbone et 100 par l'hydrogène. 100 volumes d'oxygène représentent 200 volumes d'hydrogène, et 200 volumes d'acide carbonique renferment 200 volumes de vapeur de carbone. Donc, 100 volumes d'hydrogène bicarboné sont formés de 200 volumes d'hydrogène et de 200 volumes de vapeur de carbone condensés en 100 volumes.

La composition de l'hydrogène bicarboné, C^4H^4, peut être vérifiée par le calcul. En effet :

2 volumes de vapeur de carbone..............	0,85680
2 volumes d'hydrogène....................	0,13852

représentent :

La densité de l'hydrogène bicarboné..........	0,99532

Le bicarbure d'hydrogène de Faraday, qui est gazeux et qui a une densité de 1,926, est formé de 4 volumes de vapeur de carbone et de 4 volumes d'hydrogène. 1 volume de ce gaz absorbe 6 volumes d'oxygène et produit 4 volumes d'acide carbonique. L'analyse de ce carbure d'hydrogène se fait comme celle du précédent.

§ 5. Analyse du cyanogène.

Cette analyse peut se faire dans l'eudiomètre ou en brûlant le cyanogène, au moyen de l'oxyde de cuivre, et en recueillant les produits gazeux. Si l'on veut employer le premier procédé, on introduit dans un eudiomètre 100 volumes de cyanogène et 300 volumes d'oxygène, on y fait passer une étincelle électrique, on mesure le résidu gazeux qui est formé d'azote, d'acide carbonique et d'oxygène ajouté en excès. On sépare l'acide carbonique en agitant ce mélange avec une dissolution de potasse, et l'on trouve que le nouveau résidu formé d'azote et d'oxygène ne représente plus que 200 volumes. L'oxygène est ensuite absorbé par le phosphore qui ne laisse plus que 100 volumes d'azote. Puisque 100 volumes de cyanogène ont donné 100 volumes d'azote et 200 volumes d'acide carbonique, 1 volume de cyanogène est formé de 2 volumes de vapeur de carbone et de 1 volume d'azote condensés en 1 volume. Cette composition est du reste confirmée par la densité du cyanogène.

En effet :

ajoutés à :	2 volumes de vapeur de carbonne...	0,8466
	1 volume d'azote................	0,9713
donnent :	La densité du cyanogène........	1,8179

Pour que l'analyse eudiométrique fournisse des résultats exacts, il faut rendre la combustion du cyanogène plus

parfaite, en y ajoutant une certaine quantité de mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène.

On déduit plus exactement la composition du cyanogène, en le brûlant par l'oxyde de cuivre. Le cyanogène est fourni par le cyanure de mercure, que l'on décompose à l'aide de la chaleur; le gaz passe à travers un tube de verre chauffé au rouge, contenant du cuivre et de l'oxyde de cuivre, et s'y transforme en azote et en acide carbonique. Lorsque tout l'air atmosphérique est chassé de l'appareil, on recueille le gaz dans une éprouvette graduée et l'on reconnaît qu'il est formé de 2 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'azote.

La combustion du cyanure d'argent, par le procédé généralement employé pour analyser les substances organiques azotées, peut servir également à déterminer la composition du cyanogène.

§ 6. Analyse de l'acide cyanhydrique.

L'analyse de l'acide cyanhydrique se fait comme celle des acides hydrogénés du chlore et du brome, en chauffant du potassium dans une cloche courbe contenant de la vapeur d'acide cyanhydrique. Le métal forme avec le cyanogène du cyanure de potassium, et l'hydrogène est mis en liberté.

On peut faire l'analyse complète de l'acide cyanhydrique, en brûlant sa vapeur par l'oxyde de cuivre, en condensant l'eau et l'acide carbonique par les moyens dont on fait usage pour l'analyse des substances organiques, et en recueillant l'azote dans une éprouvette graduée. On reconnaît ainsi que l'acide cyanhydrique est formé de $\frac{1}{2}$ volume de cyanogène et de $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène, comme les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. On vérifie la composition de l'acide cyanhydrique en ajoutant à :

La $\frac{1}{2}$ densité de l'hydrogène.................	0,0346
La $\frac{1}{2}$ densité du cyanogène.................	0,9043
Densité de la vapeur d'acide cyanhydrique.....	0,9389

ARTICLE V. — COMBINAISONS DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE.

Le phosphore forme avec l'hydrogène trois combinaisons, le gaz hydrogène phosphoré PhH^3, un composé liquide qui a pour formule PhH^2, et un composé solide représenté par Ph^2H.

§ I. Analyse du gaz hydrogène phosphoré.

On introduit dans une cloche courbe un volume connu de gaz hydrogène phosphoré et un fragment de potassium, puis on chauffe; le métal s'unit au phosphore et l'on trouve dans la cloche 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène pur, pour 1 volume de gaz hydrogène phosphoré.

Si l'on fait passer le gaz hydrogène phosphoré à travers un tube de verre rempli de cuivre chauffé au rouge, et si l'hydrogène libre traverse un autre tube rempli d'oxyde de cuivre, également chauffé au rouge, et enfin si l'on condense l'eau qui se produit au moyen de l'acide sulfurique, on arrivera aux mêmes résultats.

On démontre par le calcul que le gaz hydrogène phosphoré est formé de $\frac{1}{4}$ volume de vapeur de phosphore, et de 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène ; en effet,

	1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène...................	0,1032
et	$\frac{1}{4}$ volume de vapeur de phosphore..........	1,0815
donnent :	Densité du gaz hydrogène phosphoré....	1,1847

Le phosphure d'hydrogène solide a été analysé en le

chauffant avec du cuivre très divisé, qui absorbe le phosphore et déplace l'hydrogène.

Quant au phosphure liquide, on déduit sa composition des quantités de phosphure gazeux et de phosphure solide que l'on obtient, en le chauffant dans une cloche pleine de mercure, à la température de 100 degrés.

§ 2. Analyse du gaz hydrogène arsénié.

1 volume d'hydrogène arsénié est formé de 1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène, et de $\frac{1}{4}$ de volume de vapeur d'arsenic. En effet, si l'on ajoute :

	1 $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène.................	0,1032
à		
	$\frac{1}{4}$ de volume de vapeur d'arsenic...........	5,5910
on a :		
	La densité de l'hydrogène arsénié........	2,6942

On détermine la composition de l'hydrogène arsénié en chauffant 1 volume connu de ce gaz avec le potassium, et en mesurant le gaz hydrogène libre.

ARTICLE VI. — ANALYSE DE L'EAU.

L'eau était considérée comme un élément par les anciens. Priestley et Cavendish observèrent les premiers qu'il se produit de l'eau pendant la combustion du gaz hydrogène dans l'oxygène, mais la découverte de sa composition est due réellement à Lavoisier. C'est lui, en effet, qui a démontré que l'eau est un corps composé, et que le poids du gaz hydrogène et du gaz oxygène qui se combinent, est absolument le même que celui de l'eau formée.

Lavoisier détermina la proportion des principes constituants de l'eau, en faisant passer sa vapeur sur du fer chauffé

au rouge (fig. 38). On dispose dans un fourneau long à réverbère, un tube de porcelaine verni intérieurement et dans lequel on a placé des fils de fer très fins. On adapte à ce tube, une petite cornue contenant de l'eau, et à l'autre extrémité un tube de verre qui s'engage dans la partie supérieure du tuyau d'un serpentin, ou qui communique tout simplement avec un tube en U, plongé dans un mélange réfrigérant. A ce dernier tube on en adapte un autre, que l'on met en communication avec une cloche graduée placée sur la cuve à eau.

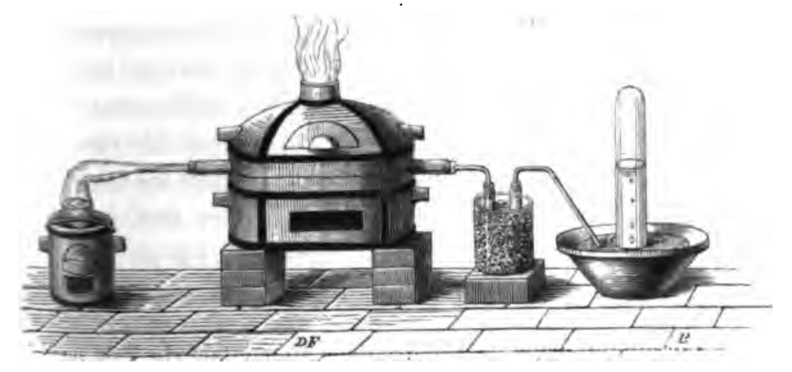


Fig. 38.

On élève graduellement jusqu'au rouge la température du tube de porcelaine, et l'on chauffe ensuite doucement l'eau contenue dans la cornue. La vapeur d'eau traverse les fils de fer incandescents et se décompose. L'oxygène s'unit au fer, tandis que l'hydrogène devenu libre, se rend dans la cloche. Lorsque l'opération est terminée, on laisse refroidir l'appareil, on pèse la cornue pour avoir la quantité d'eau qui s'est volatilisée, et l'on reconnaît les proportions d'oxygène et d'hydrogène par l'accroissement du poids des fils de fer, et par le volume de l'hydrogène.

Ce mode d'analyse n'est pas susceptible d'une précision suffisante.

On peut déterminer exactement la composition de l'eau à l'aide de la pile. On met de l'eau acidulée dans un vase de verre (fig. 39), dont le fond est traversé par deux fils de platine, et l'on place au-dessus de chacun d'eux une petite éprouvette remplie d'eau acidulée. Aussitôt que l'on met chaque fil de platine en contact avec les deux fils d'une pile, les éléments de l'eau se séparent, et l'on reconnaît que le gaz qui se dégage au pôle positif est de l'oxygène, tandis que celui qui se rend au pôle négatif est de l'hydrogène. On reconnaît également que le volume de l'hydrogène est exactement le double de celui de l'oxygène.

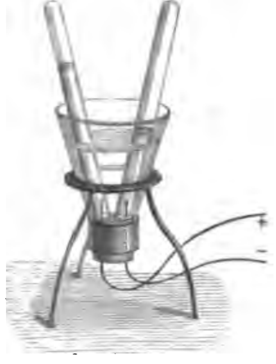


Fig. 39.

Synthèse de l'eau.

Lorsqu'on brûle de l'hydrogène au contact de l'air ou de l'oxygène, il se produit de l'eau. Si l'on veut en obtenir une certaine quantité, il faut brûler des volumes considérables de gaz oxygène et de gaz hydrogène, comme le firent Lavoisier, d'une part, et Fourcroy, Vauquelin et Seguin de l'autre. L'appareil de ces derniers se compose d'un grand ballon de verre, entouré d'une grille métallique et muni d'une virole de cuivre mastiquée au col du ballon, et d'une pièce de cuivre vissée sur la virole ; à celle-ci sont soudés trois conduits de cuivre, munis chacun d'un robinet, et deux tiges métalliques pour faire passer des étincelles électriques. Un des tubes est destiné à faire le vide dans le ballon, les deux autres sont mis en communication avec deux gazomètres remplis, l'un de gaz oxygène, l'autre

d'hydrogène. Lorsqu'on veut faire l'expérience, on remplit le ballon d'oxygène, on y fait arriver le gaz hydrogène par un tube percé d'un petit trou, et on brûle immédiatement ce gaz par l'étincelle électrique.

Ce procédé ne permet pas de mesurer exactement le volume des gaz et de déterminer par conséquent la proportion des principes constituants de l'eau. Lorsqu'on veut fixer les rapports des éléments qui la forment, il faut faire usage de l'eudiomètre. Les gaz doivent être purs ; l'oxygène se prépare avec le chlorate de potasse fondu, et l'hydrogène avec le zinc purifié. On mesure exactement les deux gaz, et on les introduit dans un eudiomètre, en prenant toutes les précautions que nous avons indiquées. On fait passer dans le mélange une étincelle électrique et aussitôt la combinaison a lieu. Supposons que l'on ait introduit dans l'appareil 200 volumes d'oxygène et 200 volumes d'hydrogène, on n'y trouvera plus après le refroidissement que 100 volumes d'oxygène pur, que l'on absorbe par le phosphore.

Ainsi, l'eau est formée de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène ; mais ces gaz en se combinant produisent 2 volumes de vapeur d'eau, puisque la densité de celle-ci est de 0,622, et qu'en ajoutant à

2 volumes d'hydrogène.............	0,1385
1 volume d'oxygène...............	1,1056

on a

Le double de la densité de l'eau.....	1,2441

M. Dumas a employé, il y a quelques années, une méthode d'une grande précision pour reconnaître par la synthèse la composition en poids de l'eau. Elle consiste à réduire par le gaz hydrogène pur un oxyde métallique, tel que l'oxyde de cuivre, à peser l'eau qui s'est formée et à

déterminer la perte de poids que subit l'oxyde de cuivre pour avoir le poids de l'oxygène. La différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène donne la quantité de l'hydrogène qui s'est combinée avec l'oxygène. Ce procédé n'appartenant pas à la méthode des volumes, nous ne décrirons pas l'appareil dont M. Dumas s'est servi pour démontrer que l'eau est formée en équivalents, de 1 équivalent d'oxygène = 100 et de 1 équivalent d'hydrogène = 12,50.

CHAPITRE VI.

MÉLANGES GAZEUX.

L'analyse des mélanges gazeux se fait le plus souvent par absorption ou par combustion. Ainsi, on absorbe l'oxygène par le protochlorure de cuivre ammoniacal, le phosphore, les sulfures alcalins, les sels de fer au minimum ; on sépare l'acide carbonique, le cyanogène, le chlore et l'acide sulfureux par la potasse, l'hydrogène bicarboné par un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté, l'acide sulfhydrique par le sulfate de cuivre, l'acide sulfureux mêlé avec l'acide carbonique par le bioxyde de manganèse, le bioxyde d'azote par le sulfate de protoxyde de fer, etc. L'analyse des mélanges d'hydrogène, d'oxyde de carbone, d'hydrogène protocarboné, par exemple, s'exécute, au contraire, par combustion et puis par absorption.

Avant d'exposer les procédés qu'il convient d'employer pour l'analyse des mélanges gazeux, nous ferons connaître la méthode à suivre pour constater la nature d'un gaz, lorsqu'il n'est pas mêlé avec d'autres.

ARTICLE PREMIER. — UN GAZ ÉTANT DONNÉ, EN RECONNAÎTRE LA NATURE.

Lorsqu'on veut déterminer la nature d'un gaz, on en introduit quelques centimètres cubes dans une éprouvette, et l'on approche de l'ouverture un corps en combustion pour savoir s'il est combustible ou incombustible au contact de l'air. D'un autre côté, on fait passer dans une autre éprouvette, contenant également quelque centimètres cubes de ce même gaz, une dissolution de potasse, on agite et l'on observe si le gaz s'est dissous ou s'il n'a pas diminué de volume.

§ 1. Gaz non inflammables et non absorbables par une dissolution de potasse.

Les gaz qui ne brûlent pas au contact de l'air et qui ne sont pas absorbés par une dissolution de potasse, sont : l'oxygène, le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote et l'azote. L'oxygène et le protoxyde d'azote rendent plus vive la combustion des corps qui brûlent ; les deux autres, au contraire, éteignent ces mêmes corps en combustion.

a. *Oxygène.* — Ce gaz rallume avec beaucoup de vivacité une allumette qui présente quelques points en ignition ; il est sans saveur, presque insoluble dans l'eau, produit des vapeurs rutilantes, lorsqu'on le mêle avec le bioxyde d'azote, et absorbe deux fois son volume de gaz hydrogène.

b. *Protoxyde d'azote.* — Il active la combustion, comme le gaz oxygène ; mais il a une saveur sucrée, ne produit pas de vapeurs rutilantes avec le bioxyde d'azote, se dissout dans deux fois son volume d'eau, et enfin, en le décomposant dans l'eudiomètre à mercure avec son volume d'hydrogène, ou dans une cloche courbe par des corps

avides d'oxygène, tels que le sulfure de baryum et le potassium, il laisse un volume égal d'azote.

c. *Bioxyde d'azote.* — Ce gaz donne des vapeurs rutilantes au contact de l'air ou de l'oxygène. Il est décomposé par le potassium et laisse la moitié de son volume d'azote. Une dissolution de sulfate de protoxyde de fer ou de protochlorure de fer l'absorbe et prend une couleur brune.

d. *Azote.* — Ce gaz éteint les corps en combustion, ne précipite pas l'eau de chaux, ne rougit pas la teinture de tournesol, ne colore pas en noir les sels de fer au minimum, et ne devient pas jaune orangé au contact de l'air.

§ 2. Gaz non inflammables mais absorbables par une dissolution de potasse.

Cette division comprend : 1° le chlore, l'acide hypochloreux, l'acide chloreux, l'acide hypochlorique ; 2° les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, le fluorure de silicium, le fluorure de bore, le chlorure de bore et de bromure de bore ; 3° les acides sulfureux, carbonique et chloroxycarbonique, le chlorure de cyanogène et l'ammoniaque. Ainsi, on forme avec cette division les trois groupes suivants : 1° les gaz colorés ; 2° les gaz qui répandent des vapeurs blanches à l'air ; 3° les gaz incolores.

1° *Gaz colorés.*

a. *Chlore.* — Il est jaune verdâtre et d'une odeur caractéristique. L'eau en dissout 3 fois son volume. Il ne détone pas à une température élevée ; il est entièrement absorbé par la potasse, même lorsqu'il a été soumis à l'action de la chaleur. Il attaque le mercure à la température ordinaire, détruit les matières colorantes végétales, et se combine avec son volume d'hydrogène.

b. *Acide hypochloreux.* — Ce gaz est d'un jaune orangé,

très soluble dans l'eau ; il a une odeur vive particulière, détone sous l'influence de la chaleur, et n'est pas entièrement absorbé par la potasse, après avoir été chauffé. La dissolution de ce gaz dans l'eau dégage abondamment du chlore, lorsqu'on la mêle avec l'acide chlorhydrique.

c. *Acide chloreux.* — Il est jaune verdâtre, moins soluble dans l'eau que l'acide hypochloreux, détone par la chaleur et produit 2 volumes de chlore et 3 volumes d'oxygène.

d. *Acide hypochlorique.* — Ce gaz est jaune foncé, a une odeur qui rappelle le caramel, n'attaque pas le mercure et détone violemment par la chaleur.

2° *Gaz qui répandent des vapeurs blanches à l'air.*

a. *Acide chlorhydrique.* — Il répand des vapeurs blanches au contact de l'air, est très soluble dans l'eau, et donne lieu à un dégagement de chlore par le bioxyde de manganèse. Sa dissolution ne laisse point de résidu, quand on l'évapore ; elle n'est pas décomposée par le chlore, et donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, qui devient violet par l'action de la lumière, qui est insoluble dans les acides, et très soluble dans l'ammoniaque.

b. *Acide bromhydrique.* — Il est décomposé par le chlore qui le rend rutilant, en séparant le brome. Sa dissolution aqueuse donne avec l'azotate d'argent un précipité d'un blanc légèrement jaunâtre, beaucoup moins soluble dans l'ammoniaque que le chlorure d'argent.

c. *Acide iodhydrique.* — Il est décomposé par le chlore, qui en dégage des vapeurs violettes d'iode ; aussi si l'on y ajoute de l'eau amidonnée, la liqueur prend-elle une belle couleur bleue. Une solution d'azotate d'argent produit un précipité blanc-jaunâtre, presque insoluble dans l'ammoniaque. L'acide iodhydrique est décomposé par le mercure.

d. *Fluorure de silicium.* — Il donne avec l'eau un dépôt abondant d'acide silicique gélatineux.

e. *Fluorure de bore.* — Ce gaz répand des vapeurs très épaisses à l'air et carbonise le papier.

f. *Chlorure de bore.* — Précipite les sels d'argent comme l'acide chlorhydrique. Si l'on fait évaporer jusqu'à siccité sa dissolution aqueuse, et si l'on dissout dans l'alcool le résidu formé d'acide borique, la liqueur alcoolique brûle avec une flamme verte.

g. *Bromure de bore.* — L'eau le décompose en acide bromhydrique et en acide borique, dont on peut constater la présence par les moyens que nous venons d'indiquer.

3° *Gaz incolores.*

a. *Acide sulfureux.* — Ce gaz a l'odeur caractéristique du soufre qui brûle ; il est absorbé par le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb et le borax. Sa dissolution traitée par l'acide azotique précipite les sels de baryte. Dissous dans l'eau et mêlé avec l'acide chlorhydrique et le zinc, il produit de l'acide sulfhydrique.

b. *Acide carbonique.* — Il est sans odeur, rougit faiblement le tournesol, donne avec l'eau de chaux un précipité blanc soluble dans un excès d'acide carbonique et produisant avec la plupart des acides une effervescence.

c. *Acide chloroxycarbonique.* — Il a une odeur piquante. L'eau le transforme en acide chlorhydrique et en acide carbonique. Le zinc se combine à chaud avec le chlore et dégage de l'oxyde de carbone.

d. *Chlorure de cyanogène.* — Il est neutre aux réactifs colorés, a une odeur piquante et forme avec la potasse du cyanate de potasse et du chlorure de potassium, qui précipite en blanc par les sels d'argent.

e. *Gaz ammoniac.* — Il bleuit la teinture rouge de tournesol, et se distingue par ce caractère de tous les autres gaz qui forment ce groupe. Il est très soluble dans l'eau, a une odeur vive, caractéristique, et répand d'épaisses vapeurs au contact de l'acide chlorhydrique.

§ 3. Gaz inflammables et absorbables par une dissolution de potasse.

a. *Acide sulfhydrique.* — Il répand une odeur d'œufs pourris, brûle avec une flamme bleue très pâle, donne un dépôt de soufre, lorsqu'on le brûle dans une éprouvette ou qu'on le traite par le chlore et par l'acide sulfureux. Il précipite en noir les sels de plomb et noircit l'argent.

b. *Acide sélénhydrique.* — Il a une odeur fétide ; sa dissolution exposée à l'air devient rougeâtre à la surface, et produit un précipité couleur de chair dans les sels de zinc ; le chlore le décompose et en sépare le sélénium qui se dépose sous la forme d'une poudre rouge.

c. *Acide tellurhydrique.* — Il a une odeur fétide ; le chlore produit un dépôt brun de tellure.

d. *Cyanogène* — Il a une odeur très vive, brûle avec une flamme purpurine et produit de l'acide carbonique qui trouble l'eau de chaux. Traité successivement par la potasse, un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfate de peroxyde de fer, et l'acide chlorhydrique, il produit du bleu de Prusse.

e. *Hydrate de méthylène.* — Il a une odeur éthérée et précipite par l'eau de chaux après sa combustion.

§ 4. Gaz inflammables et non absorbables par la potasse.

Parmi ces gaz, l'oxyde de carbone, l'hydrogène protocarboné, l'hydrogène bicarboné, le bicarbure d'hydrogène et le méthylène, donnent par la combustion de l'acide car-

bonique, et se distinguent par ce caractère des autres gaz de cette section.

a. *Oxyde de carbone.* — Ce gaz est incolore, inodore, brûle avec une belle flamme bleue et se convertit en acide carbonique. Il se combine avec ½ volume de gaz oxygène et produit un volume d'acide carbonique. Il est absorbé par le potassium et par le protochlure de cuivre ammoniacal.

b. *Hydrogène protocarboné.* — Il brûle avec une flamme bleuâtre, n'est pas absorbé par le potassium, ne forme pas avec le chlore de gouttelettes oléagineuses, absorbe 2 volumes de gaz oxygène et donne 1 volume d'acide carbonique. Il est insoluble dans l'acide sulfurique concentré.

c. *Hydrogène bicarboné.* — Il brûle avec une flamme très brillante, forme avec le chlore la liqueur des Hollandais, est très soluble dans l'acide sulfurique monohydraté, contenant de l'acide sulfurique anhydre, absorbe 3 fois son volume d'oxygène et donne 2 volumes d'acide carbonique.

d. *Bicarbure d'hydrogène.* — Ce gaz brûle avec une flamme très éclairante, est soluble dans l'acide sulfurique concentré et dans l'alcool, se combine avec 6 fois son volume d'oxygène et produit 4 volumes d'acide carbonique.

e. *Méthylène.* — Il absorbe 1 ½ fois son volume d'oxygène et forme un volume d'acide carbonique.

f. *Hydrogène.* — Il brûle avec une faible flamme bleuâtre, n'a pas d'odeur lorsqu'il est pur ; mais contient ordinairement des corps étrangers qui lui communiquent une légère odeur. Il se combine avec la moitié de son volume d'oxygène et le produit de la combustion ne trouble pas l'eau de chaux. Il est absorbé par un volume égal de chlore et ne produit pas de précipité noir avec l'azotate d'argent.

g. *Hydrogène phosphoré.* — Il a une odeur alliacée, désagréable, brûle avec une flamme très éclairante et produit des vapeurs épaisses d'acide phosphorique. Il est spontanément inflammable au contact de l'air, lorsqu'il contient du phosphure d'hydrogène liquide. Si l'expérience se fait dans une éprouvette étroite, il se dépose du phosphore mêlé d'oxyde de phosphore. L'hydrogène phosphoré s'enflamme par le contact du chlore, et, lorsqu'on l'agite avec une dissolution d'argent, il forme un précipité noir d'argent.

h. *Hydrogène arsénié.* — Il a une odeur nauséabonde, brûle avec une flamme d'un jaune livide, en laissant un dépôt arsénical d'un brun marron, et dégage alors une odeur fortement alliacée. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube chauffé, il se décompose en gaz hydrogène, qui se dégage, et en arsenic qui se dépose. Il précipite en noir les sels d'argent et de cuivre.

ARTICLE II. — Analyse des mélanges gazeux.

Dans l'analyse des mélanges gazeux, on ne doit pas perdre de vue que plusieurs d'entre eux se décomposent mutuellement, et que par conséquent il ne faut pas rechercher dans un même mélange les gaz qui sont incompatibles.

Ainsi, le chlore ne peut exister avec l'oxyde de carbone, l'hydrogène protocarboné, le bicarbure d'hydrogène, l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié et avec l'hydrogène, sous l'influence de la lumière solaire. Il se combine avec l'hydrogène bicarboné et détruit les acides sulfureux, bromhydrique, iodhydrique, sulfhydrique, le cyanogène, le bioxyde d'azote et l'ammoniaque.

L'oxygène sec ou humide décompose les acides bromhydrique, iodhydrique et sulfhydrique l'hydrogène phos-

phoré et l'hydrogène arsénié, transforme le bioxyde d'azote en acide hypoazotique et l'acide sulfureux en acide sulfurique.

L'acide sulfureux ne peut exister avec l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, l'ammoniaque et les acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique.

L'acide chlorhydrique se combine avec l'ammoniaque et décompose les acides hypochloreux, chloreux et hypochlorique.

L'ammoniaque détruit le cyanogène et se combine avec tous les gaz acides.

Le cyanogène est incompatible avec le chlore, les acides hypochloreux, chloreux et hypochlorique, l'ammoniaque et les acides sulfhydrique, tellurhydrique et sélénhydrique.

L'hydrogène phosphoré exclut la présence des acides iodhydrique et bromhydrique.

Les acides oxygénés du chlore ne peuvent exister avec l'hydrogène phosphoré, l'hydrogène arsénié, l'hydrogène bicarboné, l'oxyde de carbone, l'ammoniaque, le bioxyde d'azote, l'acide sulfureux et tous les acides hydrogénés.

Pour faire l'analyse d'un mélange gazeux, on introduit dans un tube gradué sur le mercure un volume connu de gaz, puis on y fait passer une dissolution de potasse et l'on agite ; si le gaz est absorbé entièrement, le mélange ne pourra contenir qu'un ou plusieurs des gaz suivants : chlore, acides hypochloreux, chloreux, hypochlorique, acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorure de silicium, de bore, chlorure de bore, bromure de bore, acide sulfureux, acide carbonique, acide chloroxycarbonique, chlorure de cyanogène, ammoniaque, acides sulfhydrique, sélénhydrique, tellurhydrique, cyanogène et hydrate de méthylène. Mais il est utile de faire remarquer que

parmi ces gaz huit à dix se rencontrent très rarement dans les mélanges gazeux.

Si le mélange sur lequel on opère n'est pas absorbé par la potasse, il faut rechercher les gaz qui suivent : oxygène, protoxyde d'azote, bioxyde d'azote, azote, oxyde de carbone, hydrogène protocarboné, hydrogène bicarboné, bicarbure d'hydrogène, hydrogène, hydrogène phosphoré, hydrogène arsénié.

Si une partie du gaz est absorbée, le mélange sera formé de gaz appartenant à la première et à la seconde division. Nous nous contenterons d'examiner les mélanges qui se présentent le plus souvent.

§ 1. Mélange d'oxygène et d'hydrogène.

On absorbe l'oxygène en introduisant un bâton de phosphore dans un volume connu du mélange. Lorsque le phosphore n'est plus lumineux dans l'obscurité, on le retire, et on note la diminution de volume qui fait connaître, après les corrections de température et de pression, le volume d'oxygène. On peut encore introduire le mélange dans l'eudiomètre, y faire passer une étincelle électrique, mesurer le résidu et en recónnaître la nature. Supposons que l'on ait opéré sur 100 volumes, et que le résidu soit de 10 d'hydrogène. Il est évident que les 90 volumes qui ont disparu étaient composés de 30 volumes d'oxygène et de 60 d'hydrogène.

§ 2. Mélange d'oxygène, d'azote et d'hydrogène.

Pour faire l'analyse de ce mélange on le brûle dans l'eudiomètre à mercure, après l'avoir mesuré ; on reconnaît la diminution de volume, on s'assure s'il reste dans le résidu de l'oxygène ou de l'hydrogène, on y ajoute un excès du gaz qui a disparu et l'on fait une autre combustion par

l'étincelle électrique. Les deux tiers de l'absorption représentent dans les deux opérations le volume de l'hydrogène.

§ 3. Mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone.

Cette analyse se fait également en introduisant dans l'eudiomètre 100 volumes de ce mélange et en déterminant la combustion du gaz par l'étincelle électrique. On absorbe par la potasse l'acide carbonique qui s'est produit, et l'absorption donne le volume de ce gaz. On sait que 1 volume d'oxyde de carbone se combine avec $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène, et donne 1 volume d'acide carbonique ; par conséquent, si l'on connaît le volume de l'acide carbonique, on aura par cela même celui de l'oxyde de carbone.

On sépare aussi l'oxygène de l'oxyde de carbone par la combustion du phosphore à la température ordinaire.

§ 4. Mélange d'oxygène et de protoxyde d'azote.

Cette analyse se fait comme la précédente en absorbant l'oxygène par le phosphore, ou bien en brûlant dans un eudiomètre le gaz avec un excès d'hydrogène ; et en dosant le protoxyde d'azote d'après le volume de l'azote mis en liberté.

§ 5. Mélanges d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique (analyse de l'air atmosphérique).

L'air atmosphérique est composé essentiellement d'oxygène et d'azote ; il contient, en outre, une quantité variable d'eau et une très faible proportion d'acide carbonique. Il peut renfermer aussi d'autres gaz, tels que l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène, l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, etc., mais le plus souvent ces gaz échappent à nos moyens d'investigation.

Lavoisier a démontré le premier que l'air atmosphérique

se compose de deux gaz ayant des propriétés différentes, et qu'on a nommés oxygène et azote. Voici l'expérience mémorable qui le conduisit à ce résultat si remarquable.

Il prit (1), fig. 40 un matras dont le col très long et étroit fut courbé de manière à l'engager sous une cloche placée sur le mercure. Il introduisit ensuite dans ce matras quatre onces de mercure très pur, puis à l'aide d'un syphon il enleva de l'air et il nota la hauteur du mercure, la température et la pression atmosphérique. Ces



Fig. 40.

dispositions étant prises, le mercure fut chauffé jusqu'à l'ébullition pendant douze jours. Lavoisier n'observa rien de particulier le premier jour, mais il remarqua le lendemain, à la surface du mercure, de petites parcelles rouges, qui pendant quatre ou cinq jours augmentèrent en nombre et en volume. Au bout de douze jours, on laissa refroidir l'appareil, et, au lieu de 50 pouces cubiques d'air, on n'y trouva plus que 42 à 43 pouces. Il y avait eu, par conséquent, une diminution de volume d'un sixième environ. On rassembla d'un autre côté avec soin les parcelles rouges qui s'étaient formées et qui pesaient 45 grains ; on les chauffa dans une petite cornue munie d'un récipient et d'un tube recourbé ; on éleva la température jusqu'au rouge, et l'on obtint 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide élastique, beaucoup plus propre que l'air atmosphérique à entretenir la combustion

(1) *Traité élémentaire de chimie*, 3e édition.

et la respiration des animaux, et 41 grains $\frac{1}{2}$ de mercure coulant. Une bougie plongée dans ce gaz y répandait un éclat éblouissant, et le charbon y brûlait avec flamme et une lumière très vive.

Le gaz qui restait dans l'appareil n'était plus propre à la respiration et à la combustion. En effet, les animaux y périssaient en peu d'instants et la lumière s'y éteignait sur-le-champ.

Ainsi Lavoisier avait démontré par cette expérience si simple, que l'air atmosphérique est composé de deux fluides élastiques de nature différente. Nous ferons remarquer seulement que les résultats obtenus par ce grand chimiste laissaient à désirer sous le rapport de la précision.

a. *Dosage de l'oxygène et de l'azote.* — Les procédés employés pour le dosage des principes qui constituent l'air atmosphérique consistent : 1° à séparer l'oxygène par de corps absorbants, tels que les métaux, le phosphore, l'hydrogène, le protochlorure de cuivre ammoniacal, une dissolution d'acide pyrogallique et de potasse, les sulfures alcalins, etc., et à mesurer le résidu gazeux qui est formé d'azote ; 2° à fixer l'oxygène par un métal tel que le cuivre, à reconnaître l'augmentation de poids qu'il éprouve et à doser ensuite l'azote soit par le volume, soit par une pesée.

b. *Analyse de l'air par l'hydrogène.* — On peut déterminer la proportion d'oxygène que contient l'air atmosphérique, en faisant détoner dans l'eudiomètre à eau ou à mercure un mélange d'air et de gaz hydrogène. Pour faire cette expérience, on introduit dans l'eudiomètre un volume connu d'air atmosphérique et l'on fait les corrections de température, de pression et de force élastique de la vapeur d'eau ; on ajoute ensuite un volume déterminé de gaz hydrogène pur et l'on mesure de nouveau le volume total du gaz. On fait alors passer une étincelle électrique à travers

le mélange et, lorsque l'appareil s'est mis en équilibre de température avec l'air ambiant, on mesure le résidu gazeux. Si l'on retranche ensuite le résidu du volume qui représente le mélange, on aura l'absorption. $\frac{1}{3}$ de la diminution de volume donnera l'oxygène et les $\frac{2}{3}$ l'hydrogène.

Si l'on a introduit dans l'eudiomètre 100 volumes d'air et 100 volumes d'hydrogène, l'absorption sera de 63 et l'on trouvera dans l'eudiomètre, après la détonation, 137 volumes de gaz. On en conclura que 63 volumes du mélange se sont convertis en eau, ce qui donnera 21 volumes de gaz oxygène. Les 137 volumes, qui restent dans l'eudiomètre, sont formés de 79 d'azote et de 58 de gaz hydrogène. En effet, si l'on fait passer dans l'eudiomètre un excès d'oxygène, 100 volumes par exemple, puis une étincelle électrique, la diminution de volume sera de 87 et l'on aura un résidu de 150 volumes. Si l'on absorbe ensuite tout l'oxygène par le phosphore, il restera 79 volumes d'azote.



Fig. 41.

c. *Eudiomètres.* — Parmi les eudiomètres employés dans les laboratoires, celui de M. Mitscherlich semble mériter la préférence; il est très-simple et fournit des résultats d'une grande précision. Il est formé d'un tube de verre très-épais, cylindrique, long de 50 à 55 centimètres et de 1 à 2 centimètres de diamètre intérieur (fig. 41). Il porte dans toute sa longueur une graduation en parties égales. Près de son extrémité supérieure, qui est fermée, il est percé de deux trous placés en face l'un de l'autre et qui reçoivent deux fils de platine solidement soudés, et à une distance telle l'un de l'autre qu'une étincelle électrique puisse franchir aisément

l'espace qui les sépare. L'extrémité des fils, qui se trouve en dehors du tube, est recourbée en crochet. On remarque près de l'ouverture de l'eudiomètre un trou qui est fermé par un bouchon de verre usé à l'émeri. On évite, à l'aide de ce bouchon, toute perte de gaz pendant la détonation. On le retire ensuite et le liquide s'élève dans le tube pour remplir le vide qui s'est produit. Si l'on a fait l'expérience sur le mercure, on plonge l'eudiomètre dans une longue et large éprouvette à pied, dans laquelle on enfonce le tube de manière que le niveau du mercure soit le même à l'intérieur et à l'extérieur.

Lorsqu'on opère sur l'eau, on peut se servir d'un simple tube portant à l'extrémité fermée un bouton en cuivre solidement mastiqué (fig. 42). Un fil de cuivre mobile, contourné en spirale et garni d'un bouton, est destiné à faire passer l'étincelle électrique à travers le mélange gazeux. L'ouverture inférieure est fermée par un bouchon à vis.

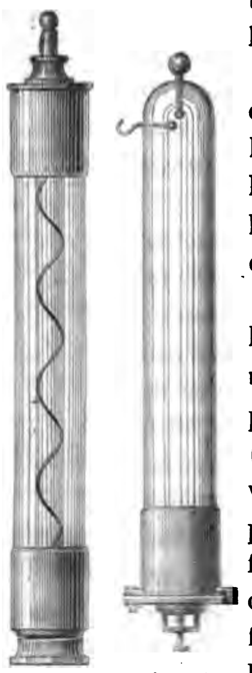


Fig. 42. Fig. 43.

On emploie fréquemment, dans l'analyse eudiométrique de l'air et des mélanges gazeux, l'eudiomètre qui porte le nom d'*eudiomètre à mercure* (fig. 43). Il se compose d'une éprouvette en verre très épais terminée à sa partie supérieure par une monture en fer solidement mastiquée. Sur le côté de l'éprouvette et près de l'extrémité fermée on a pratiqué un trou, dans lequel on introduit un gros fil de fer, dont le bout intérieur est arrondi et se trouve à une petite distance de la monture. Ce fil est terminé en crochet à

l'extérieur. On emploie aussi pour conduire l'électricité un fil de fer contourné en spirale et placé dans l'intérieur du tube (fig. 44). L'électricité passe du bouton de la monture sur le fil qui est également terminé par un bouton.

Fig. 44.

Lorsqu'on veut faire une analyse eudiométrique, on remplit l'instrument de mercure et, après avoir chassé l'air avec beaucoup de soin, on y introduit l'air et l'hydrogène, puis on y place le fil de fer de manière que les deux boules se trouvent à quelques millimètres l'une de l'autre. On ferme l'ouverture inférieure avec un bouchon de fer à vis pour que le gaz ne s'échappe pas de l'appareil pendant la détonation. On touche alors la monture en fer avec une bouteille de Leyde ou un électrophore. L'étincelle traverse le mélange gazeux et produit dans le tube une lueur très vive. La combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène donne lieu à un vide, aussi le mercure remonte-t-il dans l'eudiomètre dès qu'on enlève le bouchon.

On évite la perte de gaz en fermant l'eudiomètre avec un bouchon à soupape (fig. 43). Pendant la détonation, la force élastique du mélange gazeux augmente, et le disque de la soupape est fortement appliqué sur la surface du bouchon et empêche la sortie du gaz. Mais dès que par le refroidissement la tension diminue, la soupape es soulevée et le mercure entre dans l'eudiomètre.

Lorsque l'expérience doit être faite sur la cuve à eau, on peut se servir de l'eudiomètre de Volta, qui se compose (fig. 45) d'un cylindre de verre épais portant à la partie inférieure une armature de cuivre munie d'un robinet et d'un entonnoir destiné à introduire facilement les gaz. Ce

cylindre communique en haut, au moyen d'un second robinet, avec un autre entonnoir que l'on peut remplir d'eau. La monture supérieure porte un pas de vis sur lequel s'adapte un tube de verre gradué, et elle est en outre percée d'un trou qui reçoit un petit tube de verre mastiqué et traversé par une tige métallique. L'extrémité intérieure de celle-ci s'approche de l'armature métallique.

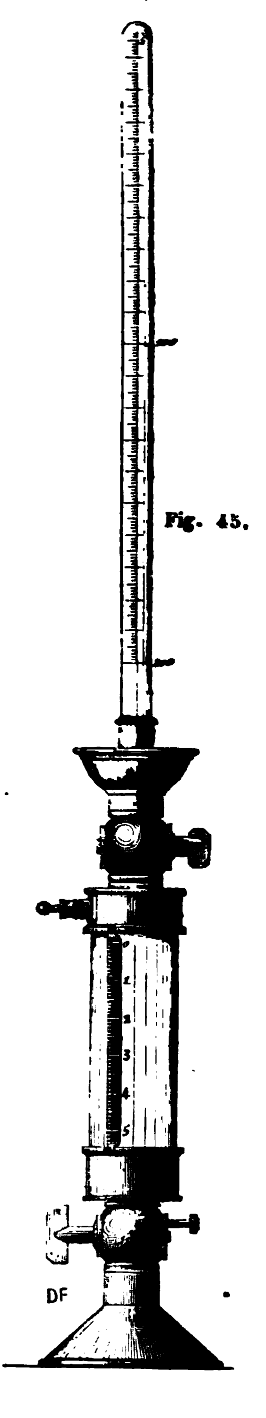


Fig. 45.

Pour faire une analyse avec cet appareil, on ouvre les deux robinets, puis on le plonge entièrement dans l'eau jusqu'au-dessus de l'entonnoir. On ferme le robinet de l'armature inférieure, et, après avoir soulevé l'eudiomètre, on mesure avec le tube gradué l'hydrogène et l'air que l'on introduit dans l'instrument par l'entonnoir inférieur. On fait passer alors une étincelle électrique dans l'intérieur de l'eudiomètre au moyen de la tige fixée au sommet du cylindre. Après l'explosion, on ouvre le robinet supérieur et le résidu passe dans le tube gradué plein d'eau et vissé au fond de la cuvette. Pour mesurer le gaz contenu dans le tube gradué, on le dévisse et on le plonge dans l'eau de manière à établir la coïncidence des niveaux.

Lorsqu'on emploie cet eudiomètre,

on a deux conditions à remplir pour obtenir des résultats exacts; la première, c'est que l'instrument soit fermé au moment de la détonation, pour ne pas perdre de gaz; la seconde, c'est qu'il ne puisse pas se faire de vide dans l'eudiomètre, parce que l'air de l'eau se dégagerait et augmenterait le mélange gazeux. Pour éviter ce double inconvénient, on adapte, d'après un perfectionnement proposé par Gay-Lussac, à la garniture inférieure une soupape qui se ferme pendant la détonation et qui s'ouvre, au contraire, dès que le vide se forme dans le cylindre.

M. Regnault a imaginé un appareil eudiométrique qui permet d'exécuter facilement et avec une grande précision l'analyse des mélanges gazeux. Voici la description textuelle qu'il a donnée de cet appareil :

« La figure 46 donne la projection géométrique de la face antérieure de l'appareil. La figure 47 montre une section verticale faite par un plan perpendiculaire à cette face.

» L'appareil se compose de deux parties que l'on peut réunir et séparer à volonté. La première, le mesureur, sert à mesurer le gaz dans des conditions déterminées de température et d'humidité; dans la seconde, on soumet le gaz aux divers réactifs absorbants; nous lui donnerons, à cause de cela, le nom de tube *laboratoire*.

» Le mesureur se compose d'un tube *ab* de 15 à 20 millimètres de diamètre intérieur, divisé en millimètres, et terminé par un tube capillaire recourbé *bcr'*. L'extrémité inférieure de ce tube est mastiquée dans une pièce en fonte *p'q'* à deux tubulures *ai*, et munie d'un robinet R. Dans la seconde tubulure *i* est mastiqué un tube droit *ih*, ouvert aux deux bouts, de même diamètre que le tube *ab*, et divisé également en millimètres. Le robinet R est à trois voies, et l'on peut établir, à volonté, les communications

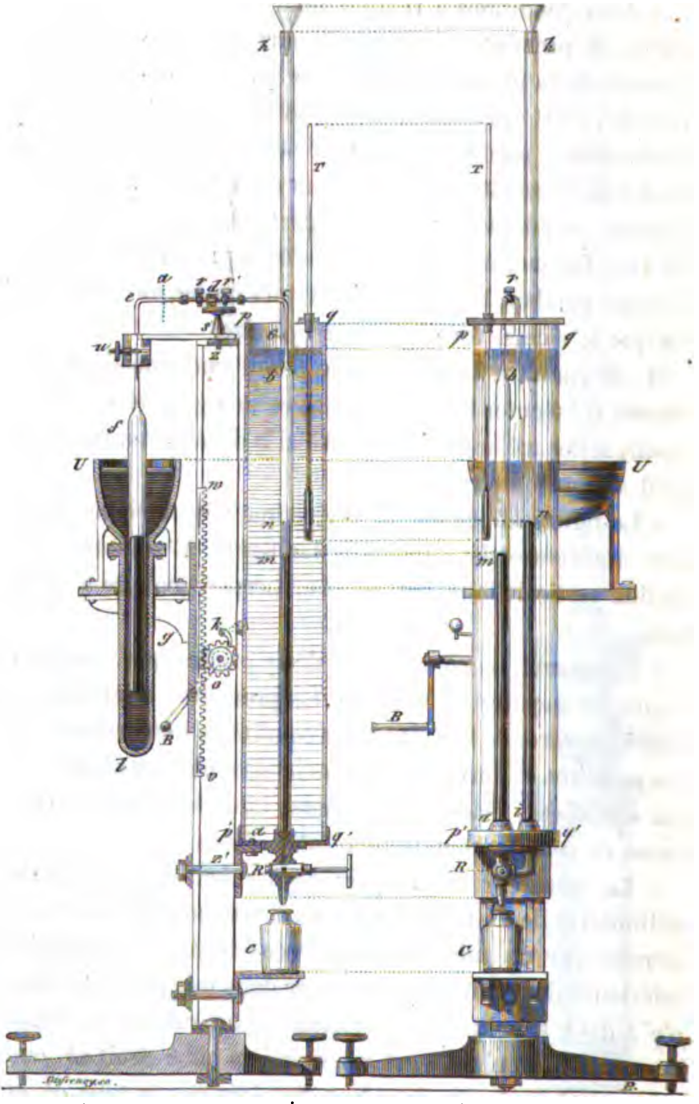


Fig. 47. Fig. 46.

entre les deux tubes *ab*, *ih*, ou faire communiquer seulement à l'extérieur l'un ou l'autre de ces tubes.

» L'ensemble des deux tubes verticaux et de la pièce en fonte forme un appareil manométrique renfermé dans un manchon de verre cylindrique *pqp'q'* rempli d'eau, que l'on maintient à une température constante pendant toute la durée d'une analyse. La température est donnée par un thermomètre T. L'appareil manométrique est fixé sur un support en fonte ZZ' muni de vis calantes.

» Le tube laboratoire se compose d'une cloche de verre *gf* ouverte par le bas et transmise en haut par un tube capillaire recourbé *fer*. Cette cloche plonge dans une petite cuve à mercure U, en fonte de fer. La cuvette U est fixée sur une tablette que l'on peut faire monter à volonté le long du support vertical ZZ' au moyen de la crémaillère *vw* qui engrène avec le pignon denté *o* mis en mouvement à l'aide de la manivelle B. Le rochet *k* permet d'arrêter la crémaillère, et, par suite, la cuve U dans l'une quelconque de ses positions. Un contre-poids, fixé au rochet, facilite la manœuvre; suivant qu'on le tourne d'un côté ou de l'autre, le rochet engrène ou n'engrène pas avec le pignon.

» Les extrémités des tubes capillaires qui terminent le laboratoire et le mesureur sont mastiquées dans deux petits robinets en acier *rr'*, dont les extrémités rodées s'ajustent exactement l'une sur l'autre.

» Le tube laboratoire est maintenu dans une position verticale invariable, au moyen d'une pince *u* garnie extérieurement de bouchons, et que l'on ouvre ou ferme facilement quand on veut ôter le tube ou le mettre en place. Le mesureur *ab*, est traversé, vers *b*, par deux fils de platine opposés, dont les extrémités s'approchent à une distance de quelques millimètres à l'intérieur de la cloche, et dont les autres extrémités sont fixées avec un peu de cire sur le bord inférieur du manchon. C'est à l'aide de ces fils que

l'on détermine le passage de l'étincelle électrique dans la cloche ; l'eau du manchon n'y fait pas obstacle si l'on provoque l'étincelle avec une bouteille de Leyde.

» Supposons qu'il s'agisse d'analyser dans cet appareil un mélange d'air atmosphérique et d'acide carbonique :

» On remplit entièrement le mesureur *ab*, de mercure que l'on verse par le tube *ih* ; lorsque le mercure s'écoule par le robinet *r'*, on ferme ce dernier. On remplit également de mercure le laboratoire *gf*; à cet effet, le tube *gf*, étant détaché de la pince *u*, on enfonce ce tube entièrement dans la cuve U, le robinet *r* étant ouvert, et l'on aspire avec la bouche dans un tube de verre muni d'une tubulure de caoutchouc, dont on applique le bord sur la partie plane de la tubulure *r*. Lorsque le mercure commence à sortir, on ferme le robinet *r*.

» On fait passer alors dans le laboratoire le gaz que l'on veut analyser, et que l'on a recueilli à cet effet dans une petite cloche. Le transvasement se fait sur la cuve U elle-même ; il est très facile à cause de la forme qu'on a donnée à cette cuve. On met le laboratoire en place en l'assujettissant avec la pince *u* : on adapte les deux tubulures *r*, *r'* l'une sur l'autre ; puis, faisant monter d'un côté la cuve U, et faisant couler de l'autre le mercure de l'appareil mesureur par le robinet R, enfin, ouvrant les robinets *r*, *r'*, on fait passer le gaz du laboratoire dans le mesureur. Lorsque le mercure commence à s'élever dans le tube capillaire F*e*, on ralentit l'écoulement du mercure par le robinet R, de façon à faire monter le mercure très doucement dans le tube *fer*, et l'on ferme le robinet *r* au moment où l'extrémité de la colonne mercurielle affleure à un repère *a* tracé sur la branche horizontale *er*, à une petite distance de la tubulure *r*. On amène alors le niveau du mercure à une division déterminée *m* du tube *ab*, et on lit immédiatement, sur

l'échelle du tube *ih*, la différence de hauteur des deux colonnes. L'eau du manchon a été préalablement agitée à plusieurs reprises dans toute sa hauteur, par de l'air que l'on y souffle à l'aide d'un tube qui plonge jusqu'en bas.

» Soit *t* la température de cette eau, que l'on rendra stationnaire pendant toute la durée de l'analyse, F la force élastique de la vapeur aqueuse à saturation pour cette température, V le volume du gaz, H la hauteur du baromètre, enfin *h* la hauteur du mercure soulevé ; $H + h - F$ sera la force élastique du gaz supposé sec. Il est important de donner à l'eau du manchon une température très peu différente de celle de l'air ambiant, qui, d'ailleurs, ne varie pas sensiblement pendant la très courte durée de l'expérience ; il n'est pas alors nécessaire de ramener à O, par le calcul, la hauteur du baromètre et celle du mercure soulevé dans l'appareil manométrique *abih*. Le gaz recueilli dans le mesureur est d'ailleurs toujours saturé d'humidité, parce que les parois du tube *ab*, sont mouillées d'une petite quantité d'eau ; et celle-ci est constamment la même, puisque c'est celle que le mercure n'enlève pas en montant, lorsqu'on remplit le tube.

» Quand cette mesure est faite, on fait couler de nouveau le mercure du robinet R, et l'on ouvre le robinet *r* pour faire passer tout le gaz ainsi qu'une colonne de mercure dans le tube *rcb*, puis on ferme le robinet *r'*. On détache alors le laboratoire, et l'on y fait monter, à l'aide d'une pipette recourbée, une goutte d'une dissolution concentrée de potasse ; on ajuste de nouveau le laboratoire au mesureur ; on fait descendre la cuve U au plus bas de sa course ; puis, après avoir versé une grande quantité de mercure dans le tube *hi*, on ouvre progressivement les robinets *r*, *r'*. Le gaz passe alors du mesureur dans le laboratoire, et la

petite quantité de dissolution de potasse mouille complétement les parois de la cloche. On ferme le robinet *r* lorsque le mercure commence à descendre du tube mesureur dans la branche verticale *e*F du laboratoire. On attend quelques minutes, pour laisser agir l'action absorbante de la potasse, puis on fait passer le gaz du laboratoire dans le mesureur, en faisant monter la cuve U, et couler le mercure du robinet R. Aussitôt que la dissolution alcaline commence à s'élever dans le tube F*e* on ferme le robinet *r*, et l'on détermine le mouvement inverse, c'est-à-dire qu'on fait repasser le gaz du mesureur dans le laboratoire, en faisant descendre la cuve U, et renversant du mercure dans le tube *ih*. Cette opération a pour but de mouiller de nouveau les parois de la cloche F*g* de dissolution de potasse, et de soumettre le gaz à l'action absorbante de la nouvelle couche de potasse.

» On peut répéter ces opérations plusieurs fois, si on le juge convenable, mais, ordinairement, après la seconde opération, l'acide carbonique est totalement absorbé. On fait alors passer, pour la deuxième fois, le gaz du laboratoire dans le mesureur, et l'on ferme le robinet *r* au moment où le sommet de la colonne alcaline arrive au repère *a*. On ramène le niveau du mercure en *m* dans le tube *ab*; on mesure la différence de hauteur h' du mercure dans les deux branches *ab* et *ih*, et on note la hauteur H′ du baromètre. Nous supposons que la température de l'eau du manchon n'a pas changé; s'il en était autrement, on la ramènerait à la même température *t* par l'addition d'une petite quantité d'eau chaude ou froide. On rend d'ailleurs cette température uniforme dans toute la hauteur en soufflant de l'air à travers l'eau du manchon.

» La force élastique du gaz, dépouillé d'acide carbonique et sec, est donc $(H' + h' - F)$; par suite $(H + h - F) -$

$(H' + h' - F) = H - H' + h - h'$ est la diminution de force élastique occasionnée par l'absorption de l'acide carbonique; et $\frac{H - H' + h - h'}{H + h - F}$ représente la proportion d'acide carbonique contenue dans le gaz supposé sec.

» Il faut maintenant déterminer la proportion d'oxygène qui existe dans le gaz restant. A cet effet, on détache le laboratoire, on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau. On le dessèche d'abord avec du papier joseph, puis en le mettant quelques instants en communication avec une machine pneumatique; enfin, après l'avoir rempli complétement de mercure, on l'adapte au mesureur. La cuve U étant amenée au point le plus haut de sa course, on fait couler le mercure du robinet R; puis, ouvrant avec précaution les robinets *r* et *r'*, on fait passer le mercure du laboratoire dans le tube *ar'* du mesureur; on ferme le robinet *r'* lorsque l'extrémité de la colonne mercurielle arrive à un second repère *b* tracé sur la branche verticale *b c*. On ramène de nouveau le mercure du mesureur au niveau *m*, et l'on détermine la différence de niveau h'' et la hauteur H'' du baromètre. $H'' + h'' - F$ est donc la force élastique du gaz sec; la quantité de ce gaz est un peu plus petite que dans la mesure faite immédiatement après l'absorption de l'acide carbonique, parce qu'une petite quantité (environ $\frac{1}{3000}$) a été perdue lorsqu'on a détaché le laboratoire du mesureur. Cette petite perte n'a d'ailleurs aucune influence sur le résultat de l'analyse, puisque nous mesurons de nouveau le gaz.

» Le laboratoire étant de nouveau détaché du mesureur, on y introduit le gaz hydrogène destiné à brûler l'oxygène; on fait passer ce gaz dans le mesureur, en arrêtant le mercure ascendant au repère *b*. On affleure de nouveau le mercure en *m*, on mesure la différence de hauteur h''' des deux

colonnes de mercure, et l'on note la hauteur H''' du baromètre. $H''' + h''' - F$ est donc la force élastique du mélange de gaz hydrogène et de gaz à analyser. Comme il faut un certain temps pour que les gaz se mélangent d'une manière parfaite, on ne peut pas opérer immédiatement la combustion par l'étincelle électrique : on obtiendrait le plus souvent une analyse inexacte. Il faut faire passer de nouveau le gaz du mesureur dans le laboratoire, y laisser couler même, par le tube *cdef*, un peu de mercure, qui détermine une agitation dans le gaz ; enfin, faire repasser le mélange dans le mesureur, en laissant cette fois le mercure remplir complétement le tube étroit *rcb*, afin que tout le volume du gaz soit soumis à la combustion.

» C'est alors qu'on fait passer l'étincelle électrique ; puis, ayant établi un excès de pression dans le mesureur *ab*, on ouvre avec précaution les robinets *rr'*, pour laisser rétrograder la colonne mercurielle dans le tube *bcr'* : on l'arrête lorsqu'elle arrive au repère *b*. On mesure de nouveau la force élastique du gaz restant, après avoir effleuré le mercure en *m*. $H'''' + h'''' - F$ est alors cette force élastique. Par suite,

$$(H''' + h''' - F) - (H'''' + h'''' - F) = H''' - H'''' + h''' - h''''$$

est la force élastique du mélange gazeux disparu dans la combustion ;

$\frac{1}{3}(H''' - H'''' + h''' - h'''')$ est la force élastique de l'oxygène contenu dans le gaz sec, dont la force élastique est $(H'' + h'' - F)$;

$$\text{Et } \frac{1}{3}\,\frac{(H''' - H'''' + h''' - h'''')}{H'' + h'' - F} \text{ est la proportion d'oxygène}$$

contenue dans le gaz débarrassé d'acide carbonique.

» Il est facile d'en déduire la proportion d'oxygène contenue dans le gaz primitif.

» L'exemple que nous avons choisi suffit pour montrer

comment on opère avec cet appareil. Les manipulations sont des plus simples, et l'opérateur les exécute sans avoir besoin d'aucun aide ; enfin, l'opération est tellement rapide que celle que nous venons de décrire exige moins de trois quarts d'heure : encore, la plus grande partie de ce temps est-elle prise par l'absorption de l'acide carbonique et le nettoyage de la cloche après cette opération. Une analyse de l'air, débarrassé d'acide carbonique, se fait en moins de vingt minutes.

» Nous remarquerons que, dans cette manière d'opérer, on n'a besoin d'aucun jaugeage de capacité, opération qui est toujours fort délicate : le volume du gaz est constamment le même, et l'on n'en détermine que les forces élastiques. On se contente ordinairement de mesurer les forces élastiques du gaz en lisant directement sur les tubes gradués *ab*, *th*, les divisions auxquelles correspondent les colonnes de mercure. Pour éviter les erreurs du parallaxe, on lit ces divisions avec une lunette horizontale à l'aide de laquelle on apprécie facilement le $\frac{1}{10}$ de millimètre. Cette précision est suffisante ; mais on en obtiendrait une plus grande en faisant les mesures avec un cathétomètre.

» On peut encore se servir autrement du même appareil : au lieu de maintenir constant le volume du gaz et de mesurer ses forces élastiques, on peut faire l'inverse : rendre constante la force élastique et mesurer le volume. Dans ce cas, le tube *ab* doit être jaugé avec précision. Ce jaugeage est d'ailleurs facile à faire avec une grande certitude, et sur l'appareil monté. Il suffit de remplir le mesureur complétement de mercure ; puis, maintenant constante la température de l'eau qui l'environne, on fait couler successivement le mercure en mettant le robinet R dans la position nécessaire pour que le mercure du tube *ab*

s'écoule seul ; on pèse le mercure écoulé, et l'on note la division à laquelle le niveau du mercure affleure, chaque fois, sur l'échelle du tube. »

Dobereiner a proposé de faire les analyses eudiométriques avec l'éponge de platine en poudre pétrie avec de l'argile. On en forme une pâte que l'on convertit en boules et que l'on fait rougir après la dessiccation. On les fixe à l'extrémité d'un fil de fer, et, quand on veut déterminer la combinaison de l'oxygène de l'air avec l'hydrogène, on les introduit dans le mélange gazeux. Il faut avoir le soin, pour chaque opération, de les faire rougir et de les laisser refroidir ensuite. La combinaison des deux gaz s'effectue lentement, et, quand le volume cesse de diminuer, on retire les boules avec précaution et l'on mesure le résidu gazeux. Comme dans les expériences précédentes, il faut tenir compte de la force élastique de la vapeur d'eau, de la pression et de la température.

Ces boules ne s'altèrent pas par l'usage, pourvu qu'on les fasse rougir légèrement. Suivant Turner, elles déterminent la combinaison des dernières portions de gaz détonant, tandis que des mélanges gazeux qui contiennent peu d'oxygène et d'hydrogène ne sont pas enflammés par l'étincelle électrique. Si le volume de l'hydrogène est faible par rapport à celui de l'oxygène, on observe qu'il reste toujours un peu d'hydrogène dans le mélange.

MM. Gay-Lussac et de Humboldt ont fait voir, dans leur beau mémoire sur les moyens eudiométriques et sur la proportion des principes constituants de l'atmosphère, qu'en faisant prédominer l'oxygène ou l'hydrogène, l'absorption est constante jusqu'à un certain terme, où elle diminue tout à coup rapidement jusqu'à ce que la détonation n'ait plus lieu. Ainsi, 100 volumes de gaz hydrogène mêlés avec 200 ou avec 900 volumes de gaz oxygène ont

produit également une absorption de 146 volumes ; mais, avec 950, l'absorption n'a plus été que de 68, et elle a décru rapidement jusqu'à 1600, où elle a cessé entièrement.

Le phénomène inverse a également lieu ; seulement, le terme où l'absorption cesse est plus éloigné lorsque le mélange gazeux contient un volume plus considérable d'hydrogène.

L'absorption de l'oxygène et de l'hydrogène étant complète dans les proportions indiquées, il est toujours possible, étant donné un mélange gazeux qui, seul, ne pourrait pas s'enflammer, de le rendre inflammable en lui ajoutant de l'oxygène ou de l'hydrogène.

d. *Analyse de l'air par le phosphore*. Le phosphore est une des substances absorbantes qui conviennent le mieux pour l'analyse de l'air atmosphérique. En effet, il s'y enflamme vers la température de 75 degrés, et brûle avec une flamme brillante en produisant de l'acide phosphorique. A la température ordinaire, il s'oxyde lentement et forme de l'acide phosphoreux. Cet acide donne naissance aux vapeurs blanches qui entourent le phosphore.



Fig. 48.

Pour faire cette expérience, on introduit dans un tube étroit et gradué, placé sur le mercure (fig. 48), un volume d'air mesuré avec soin, puis un bâton de phosphore attaché à un fil de platine. Les parois du tube doivent être légèrement humides. Lorsque la température est peu élevée, l'opération n'est terminée qu'au bout de 12 ou 15 heures ; mais, à 20 ou 25 degrés, elle

peut se faire en moins d'une heure. Quand l'absorption est complète, on retire le bâton de phosphore et l'on mesure de nouveau le gaz qui reste.

On préfère quelquefois, pour les expériences approximatives, la combustion vive du phosphore. L'analyse se fait alors au moyen d'une cloche courbe remplie d'eau (fig. 30), dans laquelle on fait arriver un volume connu d'air et un fragment de phosphore. On chauffe alors à l'aide d'une lampe à esprit de vin, d'abord doucement, puis fortement, pour que le phosphore brûle. Une flamme verte se montre dans l'intérieur de la cloche sous la forme d'une auréole. Après le refroidissement, on mesure le résidu gazeux, et la diminution de volume donne la proportion d'oxygène contenue dans l'air.

e. *Procédé de M. Brunner.* M. Brunner a employé un procédé qui consiste à fixer l'oxygène, à déterminer le poids de ce gaz et à doser l'azote par les volumes. Ce procédé permettant d'opérer sur un volume d'air considérable, les erreurs d'observation sont si petites qu'on peut les négliger. M. Brunner s'est servi, dans ses analyses, de fer réduit par l'hydrogène ou bien de phosphore très divisé. Son appareil se compose d'un tube plein de chaux éteinte et d'amiante, humecté d'acide sulfurique pour retenir l'eau et l'acide carbonique de l'air, et d'un autre tube contenant du phosphore et du coton cardé. Ces deux tubes communiquent avec un vase aspirateur rempli d'huile.

On pèse le tube qui contient le phosphore ; puis, après avoir fait couler une certaine quantité d'huile, on chauffe le phosphore afin de le volatiliser et de le diviser. On le chauffe encore légèrement ; puis on ouvre le robinet de l'aspirateur, et l'on fait écouler lentement l'huile. L'augmentation de poids du tube eudiométrique donne le poids

et, par suite, le volume de l'oxygène. Le volume de l'huile fait connaître celui de l'azote.

MM. Dumas et Boussingault ont dosé avec une grande exactitude, par la balance, l'oxygène et l'azote. Leur appareil est formé d'un tube en verre difficilement fusible, plein de cuivre métallique, et placé sur un fourneau de tôle, de manière qu'on puisse le chauffer dans toute sa longueur. Une des extrémités de ce tube est mise en communication avec un grand ballon, et l'autre avec une série de tubes en U et de tubes à boules de Liebig, contenant de la potasse ou de l'acide sulfurique, destinés à absorber l'acide carbonique et la vapeur d'eau. En pesant le ballon et le tube rempli de cuivre avant et après l'opération, l'augmentation de poids du tube donnera la proportion d'oxygène, et celle du ballon la quantité d'azote. On peut ensuite en déduire la composition de l'air en volume.

f. *Dosage de l'eau et de l'acide carbonique contenus dans l'air.*— L'air ne contient qu'une très faible quantité d'acide carbonique. D'après les expériences de Th. de Saussure, 10 000 parties d'air en volume renferment de 3,33 à 5,35 d'acide carbonique.

La quantité de vapeur d'eau est très variable. Suivant Verner, qui a fait un grand nombre d'expériences, le maximum serait de 10,18 pour 1 000 d'air, et le minimum de 6,1. Mais ces résultats doivent présenter de grandes variations suivant les lieux où l'on opère.

Pour déterminer avec exactitude la proportion d'eau et d'acide carbonique, il suffit de faire passer, à l'aide d'un vase aspirateur, un volume connu d'air à travers des tubes contenant de l'amiante imprégné d'acide sulfurique, qui retient l'eau, et d'autres tubes renfermant une dissolution concentrée de potasse et de pierre ponce humectée de potasse, qui absorbe l'acide carbonique.

Les tubes sont pesés avant et après l'expérience, et l'augmentation de poids indique la proportion d'acide carbonique ou d'eau.

L'air atmosphérique renferme, outre l'oxygène, l'azote, l'acide carbonique et la vapeur d'eau, d'autres substances gazeuses. Ainsi, MM. Græger, Kemp, Frésénius et Ville y ont reconnu la présence de l'ammoniaque et ce dernier chimiste a admis le nombre 0,00 000 002 241.

Il est certain que l'air contient aussi tout l'oxyde de carbone qui est produit par la combustion, les carbures d'hydrogène qui se dégagent des marais et des houillères, et en général tous les produits de la destruction des matières organiques, qui sont susceptibles de se volatiliser. Il est incontestable que dans une foule de circonstances l'air est vicié par des matières de nature inconnue et qu'on a appelées *miasmes*.

De Saussure le premier essaya de démontrer la présence de ces substances dans l'air atmosphérique. Il le mêla avec de l'hydrogène pur dans un eudiomètre et y fit passer l'étincelle électrique. 10 000 parties d'air fournirent ainsi 4,7 parties d'acide carbonique. M. Boussingault, ayant repris plus tard ces expériences, a trouvé dans l'air un corps carburé et un corps hydrogéné autre que l'eau. En effet, il fit passer de l'air sec et privé d'acide carbonique sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge et obtint de l'eau et de l'acide carbonique. La quantité d'eau formée représentait de 5 à 13 parties d'hydrogène sur 100 000 parties d'air en volume.

Il résulte des expériences faites par MM. Gay-Lussac, Brunner, Dumas et Boussingault, Levy et Regnault que l'air atmosphérique renferme en volume :

20,80 volumes d'oxygène,
79,20 volumes d'azote;

et en poids :

23,10 parties d'oxygène,
76,90 parties d'azote.

On a analysé de l'air pris dans différents points du globe, sur le sommet des montagnes, au niveau de la mer, à 2800 pieds au-dessus de la terre, et partout on a trouvé les mêmes proportions d'oxygène et d'azote.

Lorsqu'on a besoin de recueillir de l'air dans une localité, pour en faire l'analyse, il suffit d'y vider un flacon plein d'eau et de le boucher ensuite avec soin, ou mieux encore de souffler dans des tubes avec un soufflet et de fermer les pointes effilées à l'aide d'une lampe à esprit de vin.

Analyse de l'air confiné.

La respiration de l'homme et des animaux est une des principales causes de l'altération de l'air confiné. Suivant Menzies, un homme consomme par heure 177 litres d'air, dont tout l'oxygène est transformé en acide carbonique; l'air qui a perdu le tiers de son oxygène serait vicié, ce qui élèverait à 537 litres par heure la consommation d'un homme. Mais, d'après les expériences de M. Dumas, un homme ne brûle, par heure, qu'une quantité équivalente à 10 grammes de carbone, et le volume d'air nécessaire à cette combustion est de 90 litres. Il sortirait des poumons 8 mètres cubes d'air environ par 24 heures, lesquels renfermeraient 4 pour 100 d'acide carbonique en moyenne.

L'air confiné est également altéré par les produits de la combustion; les accidents nombreux dus à la combustion du charbon le prouvent suffisamment. Les appareils d'éclairage altèrent l'air avec énergie : en effet, il faut pour la combustion de 13 grammes de bougie tout l'oxygène contenu dans 435 litres d'air, et l'on a calculé qu'un kilogramme

d'acide stéarique, en brûlant, peut verser dans une capacité de 50 mètres cubes près de 4 pour 100 d'acide carbonique en volume. C'est précisément la proportion d'acide carbonique que l'on trouve dans l'air expiré des poumons.

La transpiration pulmonaire et la transpiration cutanée exercent une grande influence dans l'altération de l'air confiné. La vapeur d'eau y apporte, en effet, des matières animales dont on constate l'odeur repoussante dans l'air expulsé par des cheminées d'appel.

Des circonstances purement physiques, telles que la température, la pression, l'état hygrométrique, etc., peuvent rendre l'air insalubre ; mais nous n'avons pas à discuter ces questions.

M. Leblanc a publié, en 1842, un excellent travail sur l'air confiné. La plupart des analyses qu'il a rapportées ont été exécutées par le procédé de MM. Dumas et Boussingault. Dans les déterminations d'acide carbonique, il a dosé l'air au volume, en opérant l'aspiration au moyen de deux grands ballons d'une capacité connue et préalablement vidés d'air. Ces ballons étaient munis de thermomètres intérieurs et se trouvaient en rapport avec un tube vertical divisé en millimètres, plongeant dans le mercure pour avoir le poids de la masse d'air qui avait cédé son acide carbonique à la potasse contenue dans les tubes en U. Dans ce mode d'analyse, l'erreur possible n'atteint pas $\frac{1}{10000}$ sur l'acide carbonique. Ce procédé participe de celui de MM. Dumas et Boussingault pour l'analyse de l'air, et de celui de M. Boussingault pour le dosage au volume de l'acide carbonique. Il supprime des appareils dispendieux et délicats, et rend ces sortes de dosages plus faciles.

Les lieux où M. Leblanc a recueilli de l'air pour en faire l'analyse sont : une chambre à coucher, plusieurs salles d'hôpitaux, une salle d'asile pour l'enfance, une salle d'é-

cole primaire, un amphithéâtre de la Sorbonne, l'ancienne Chambre des députés, une salle de spectacle, des écuries militaires, une serre au Muséum d'histoire naturelle; enfin, il a analysé des atmosphères rendues asphyxiables pour divers animaux, soit par l'acide carbonique pur, soit par les produits de la combustion du charbon.

M. Leblanc a reconnu que la dose d'acide carbonique pur qu'un chien peut supporter sans succomber immédiatement est beaucoup plus considérable que celle que l'on trouve dans une atmosphère rendue asphyxiante par la combustion du charbon. La présence du gaz oxyde de carbone explique les effets délétères causés par les produits de cette combustion. En effet, $\frac{1}{100}$ de ce gaz mêlé à l'air détermine la mort d'un oiseau au bout de deux minutes.

Nous donnons dans le tableau suivant les résultats des analyses exécutées par M. Leblanc sur des atmosphères limitées.

LIEUX OU L'AIR A ÉTÉ RECUEILLI.	Oxygène dans 1000 parties d'air sec.	Acide carbonique sur 1000 part. d'air sec.	Capacité de l'enceinte en mètres cubes.	Nombre des individus.	Durée de séjour et de la clôture.	Volume d'air par individu pour la durée du séjour.	Ration d'air ou volume d'air par individu et par heure.
			m. c.			m. c.	m. c.
1. Serre de Buffon au jardin des Plantes (soir)	230,1	0,0	273,7	»	12 h. au m.	»	»
2. Serre de Buffon au jardin des Plantes (matin)	229,6	0,1	273,7	»	24	»	»
3. Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (avant la leçon)	224,3	6,5	1000,0	400?	0,30	»	»
4. Amphithéâtre de chimie à la Sorbonne (après la leçon)	219,6	10,3	1000,0	900	1,30	1,1	0,74
5. Chambre à coucher (le matin)	229,4	0,4	81,0	2	8,0	40,5	5,0
6. Salle Notre-Dame-du-Rosaire à la Pitié (femmes)	229,1	0,8	1958,0	54	2,30	36,0	4,0
7. Salle Notre-Dame-du-Rosaire à la Pitié (femmes)	227,2	2,8	1958,0	54	9,0	36,0	4,0
8. Dortoir mansardé à la Salpêtrière (section des aliénées incurables)	225,2	8,0	611,1	55	8,15	11,1	1,4
9. Dortoir à la Salpêtrière (aliénées épileptiques)	226,0	5,8	2417,0	121	9,0	19,9	2,2
10. Salle d'asile du 2e arrondissement (préau)	227,1	2,7	230,0	116 garç. et filles de 3 à 6 ans.	3,0	»	»
11. Salle d'école primaire, 2e arrondiss. (avec pleine ventilation)	228,4	Perdu.	721,0	180 garç. de 7 à 10 ans.	4,0	»	»
12. Salle d'école primaire, 2e arrondiss. (ventilation incomplète)	»	4,7	721,0	180	4,0	»	»
13. Salle d'école primaire, 2e arrondiss. (tout étant clos)	»	8,7	721,0	180	4,0	4,0	1,0
14. Chambre des députés (intérieur de la cheminée d'appel)	»	2,5	5000,0	600	2,30	»	»
15. Opéra-Comique (salle Fav.), parterre	»	2,3	3500,0	1000	2,30	»	»
16. Opéra-Comique (salle Fav.), loges cintrées les plus élevées	»	4,3	3500,0	1000	2,30	»	»
17. Écurie fermée à l'École militaire	222,5	1,05	339,5	9 chevaux.	7,45	37,7	4,7
18. Écurie ventilée à l'École militaire	229,2	2,2	2980,0	57 chevaux.	8,0	52,2 en supposant la fermeture.	6,5 en supposant la clôture.

ATMOSPHÈRES ARTIFICIELLES.

	Ac. carbon. s. 1000.	Oxygène sur 1000.	Azote sur 1000.	Ox. de carb. s. 1000.	Hydr. carb. s. 1000.
Air asphyxiable par la combustion du charbon..	46,1	191,9	756,2	5,4	0,4
Air asphyxiable par la combustion du charbon..	31,0	»	»	n'a pas été dosé.	»
Air asphyxiable par l'acide carbonique pur...	304,4	160,0	536,0	»	»

§ 6. Composition des gaz contenus dans les eaux.

Les eaux naturelles dissolvent 5 ou 6 pour 100 de leur volume d'un mélange d'oxygène, d'azote et d'acide carbonique. Elles sont ordinairement saturées d'oxygène et d'azote, et, suivant la loi de Dalton et de Henri, le volume de ces gaz est dans un rapport constant avec le volume du liquide. Ce rapport, variable avec la température, forme le coefficient d'absorption. MM. de Humboldt et Gay-Lussac ont trouvé, dans leur beau travail sur les procédés eudiométriques, que l'air de l'eau contient 32 ou 33 pour 100 d'oxygène et 67 ou 68 d'azote. Tous les chimistes ont reconnu, depuis l'exactitude de ces résultats, qui sont d'ailleurs confirmés par la loi de Dalton.

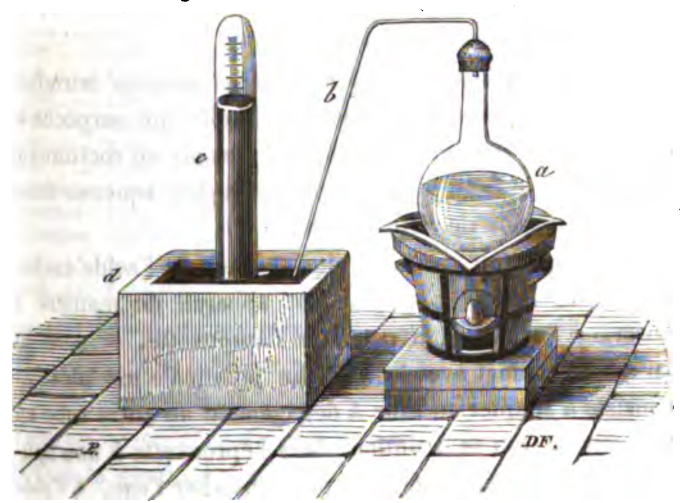


Fig. 49.

L'appareil qu'on emploie généralement pour extraire les gaz de l'eau se compose d'un ballon de trois ou quatre litres de capacité *a*, auquel on adapte, à l'aide d'un bouchon troué, un tube plein d'eau lui-même et propre à recueillir les gaz *b* (fig. 49). Le bouchon doit être fixé au moyen d'un fil

de fer, et recouvert d'un bon lut et de papier collé. Lorsque l'appareil est monté, on engage le tube recourbé sous une éprouvette pleine de mercure *c;* on chauffe l'eau graduellement et l'on fait bouillir pendant une heure environ. Les gaz qui se dégagent sont reçus dans l'éprouvette. On laisse ensuite refroidir l'appareil, on mesure les gaz, on sépare l'acide carbonique à l'aide des moyens connus, et l'on fait l'analyse de l'air par les procédés ordinaires.

Cet appareil fournit des résultats satisfaisants, lorsqu'on se borne à déterminer les rapports de l'azote et de l'oxygène de l'eau ; mais il est défectueux pour le dosage de l'acide carbonique. En effet, l'eau qui passe dans l'éprouvette graduée par la dilatation qu'elle éprouve d'abord ou par l'ébullition, redissout une partie de l'acide carbonique, et altère ainsi les résultats de l'analyse.

On a essayé de remédier à cet inconvénient en introduisant dans l'éprouvette une couche d'huile qui empêche le contact des gaz avec l'eau, ou bien encore en continuant l'ébullition de l'eau jusqu'à ce que la vapeur aqueuse fasse sortir ce liquide de l'éprouvette.

Afin de pouvoir apprécier plus exactement l'acide carbonique, M. Péligot a modifié cet appareil de manière à absorber l'eau qui arrive dans l'éprouvette, et sans la laisser en contact avec les gaz. La principale modification consiste à adapter au tube à dégagement un autre tube en caoutchouc, qui se maintient dans l'éprouvette à une hauteur variable, mais suffisante pour absorber l'eau. A l'aide d'absorptions et d'ébullitions successives, on parvient à dégager les gaz et à les mesurer dans l'éprouvette.

M. Péligot a trouvé, au moyen de cet appareil, que l'eau de Seine contient, par litre, 54,1 de gaz, composé de :

Acide carbonique.......	22$^{cc.}$,6
Azote.................	21$^{cc.}$,4
Oxygène..............	10$^{cc.}$,1

Ce mélange gazeux renferme donc 41,7 pour 100 d'acide carbonique.

J'ai déterminé avec le plus grand soin, à diverses époques de l'année, la proportion et la nature des gaz contenus dans l'eau de Seine, et voici les résultats que j'ai obtenus :

DATES des OBSERVATIONS.	HAUTEUR de l'eau.	ACIDE CARBONIQUE libre ou provenant des bicarbonates.	OXYGÈNE.	AZOTE.	TEMPÉRATURE de l'air.	PRESSION barométrique.	OBSERVATIONS.
1852.	mèt.	litre.	litre.	litre.			
1er décembre.	3,80	0,0257	1,010	0,022	+ 5,1	758,98	
1853.							
24 janvier...	5,90	0,0254	0,010	0,022	+ 5,7	758,82	
24 février...	2,20	0,0255	0,012	0,024	+ 2,6	751,12	
21 mars....	3,40	0,0240	0,011	0,022	+ 4,2	753,08	
3 avril.....	2,10	0,0249	0,010	0,021	+ 9,2	754,81	
9 juillet....	1,50	0,0212	0,007	0,016	+ 26,3	754,88	
4 août.....	0,90	0,0210	0,007	0,018	+ 25,3	754,78	
6 août.....	0,80	0,0213	0,007	0,016	+ 19,8	761,98	
22 août.....	1,00	0,0211	0,005	0,011	+ 22,5	753,66	
11 novembre.	1,10	0,0230	0,009	0,022	+ 8,2	762,18	
23 décembre.	1,00	0,0245	0,012	0,024	— 3,7	753,31	
27 décembre.	1,20	0,0245	0,010	0,023	+ 1,3	754,27	
1854.							
5 avril.....	1,00	0,0207	0,008	0,016	+ 14,3	767,64	Après une longue sécheresse.

En examinant ce tableau, on voit :

1° Que la proportion des gaz, et particulièrement celle de l'air, est susceptible de grandes variations ;

2° Que la quantité d'air et d'acide carbonique est plus considérable en hiver qu'en été ;

3° Que l'eau est moins riche en oxygène en été qu'en hiver ;

4° Que les chiffres de l'acide carbonique ne sont pas exactement proportionnels à la quantité de carbonate de chaux et de magnésie, dosés dans d'autres expériences ;

5° Que généralement la proportion des gaz croît en même temps que le volume de l'eau ;

6° Que, d'après mes expériences, l'eau de la Seine contient, en moyenne, pour 1 000 grammes, $0^{lit},023$ d'acide carbonique, $0^{lit},009$ d'oxygène et $0^{lit},020$ d'azote ;

7° Que la proportion d'oxygène est, en moyenne, de 31,03 pour 100 parties d'air.

Gay-Lussac et de Humboldt ont trouvé, dans leur travail sur les moyens eudiométriques et sur la proportion des principes constituants de l'atmosphère, que l'eau de la Seine donne un air qui contient 31,9 d'oxygène sur 100 parties. La moyenne que j'ai obtenue est rendue plus faible peut-être par les quatre déterminations qui ont été faites pendant l'été.

C'est Priestley qui, le premier, a observé que l'air retiré des eaux contient plus d'oxygène que l'air de l'atmosphère ; mais nous devons à Gay-Lussac et à de Humboldt les connaissances les plus précises sur ce fait important. Ces savants célèbres ont observé que, de tous les gaz sur lesquels ils ont opéré, l'oxygène est celui dont l'absorption par l'eau de la Seine est le plus considérable. En effet, en mettant en contact avec cette eau déjà chargée d'air 100 parties de gaz oxygène, 100 d'azote et 100 d'hydrogène, le gaz oxygène diminue de 40 parties, tandis que les deux autres ne perdent que 5 et 3 parties.

L'absorption réelle de gaz oxygène est bien plus considérable encore que ne l'indique son volume apparent. En effet, les 60 parties de résidu ne sont pas formées d'oxygène pur, mais elles contiennent 37 parties d'azote et 23 d'oxygène. Ainsi, les eaux de rivière, que l'on regarde comme saturées d'air, absorbent une proportion considérable d'oxygène lorsqu'on les met en contact avec ce gaz. Ce fait mérite d'être signalé, car il est susceptible d'applications très importantes.

§ 7. Mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.

On introduit dans l'eudiomètre à mercure 100 volumes de gaz, on y ajoute un excès d'oxygène, et l'on fait détoner. Supposons qu'après la détonation le volume de l'acide carbonique formé soit de 70, et que celui de l'oxygène soit de 50 : 70 d'acide carbonique représentant le même volume d'oxyde de carbone et celui-ci absorbant la moitié de son volume d'oxygène, il est évident que, sur les 50 volumes d'oxygène employé, 35 se sont unis avec l'oxyde de carbone. 15 volumes se sont donc combinés avec l'hydrogène, ce qui donne 30 volumes de ce dernier gaz.

§ 8. Mélange d'hydrogène et d'azote.

On ajoute à ce mélange dans l'eudiomètre un excès d'oxygène que l'on mesure avec soin, on fait détoner et on note l'absorption. Les deux tiers du volume qui a disparu représentent l'hydrogène. Pour éviter la formation de l'azotate de mercure, le volume du gaz détonant ne doit pas former plus des 0,8 du résidu gazeux. Cette précaution s'applique à l'analyse des mélanges qui peuvent donner naissance par la combustion à des produits nitreux.

§ 9. Mélange d'hydrogène et de protoxyde d'azote.

Pour analyser ce mélange, on le fait détoner dans l'eudiomètre et la diminution de volume donne celui d'hydrogène transformé en eau, puisque 100 volumes de protoxyde d'azote produisent par la détonation le même volume d'azote, en absorbant 100 volumes d'hydrogène. Si la proportion de protoxyde d'azote était faible, il conviendrait d'ajouter de l'oxygène au mélange ; si l'hydrogène était insuffisant pour brûler le protoxyde d'azote, il faudrait en augmenter le volume.

§ 10. Mélange d'hydrogène et de bioxyde d'azote.

On introduit dans un tube gradué 100 volumes de ce mélange, puis une dissolution de sulfate de protoxyde de fer qui absorbe le bioxyde d'azote; le volume du résidu représente l'hydrogène.

On peut également employer le chlore qui, lorsqu'on opère sur l'eau, convertit le bioxyde d'azote en acides solubles et n'agit pas sur l'hydrogène à l'abri de la lumière. On absorbe ensuite l'excès de chlore par la potasse, et le gaz qui reste est formé d'hydrogène.

§ 11. Mélange d'azote, de bioxyde d'azote et d'acide carbonique.

1° On absorbe l'acide carbonique au moyen d'un fragment de potasse humecté et l'on mesure le résidu gazeux qui est formé d'azote et de bioxyde d'azote;

2° On sépare le bioxyde d'azote de l'azote par une dissolution concentrée de sulfate de protoxyde de fer qui dissout le premier et qui laisse de l'azote pur. On pourrait également doser le bioxyde d'azote en le décomposant par le potassium dans une cloche courbe ou en le faisant détoner dans l'eudiomètre avec l'hydrogène. On sait qu'un volume de bioxyde d'azote laisse par la détonation $\frac{1}{2}$ volume d'azote.

§ 12. Mélange d'azote, d'oxygène, d'oxyde de carbone et d'acide carbonique.

On absorbe l'oxygène à l'aide du phosphore, en prenant les précautions que nous avons indiquées. On reconnaît la proportion d'acide carbonique, en introduisant dans le résidu gazeux un fragment de potasse humectée. On mesure ensuite le résidu formé d'azote et de bioxyde d'azote, on le mêle avec un excès d'oxygène et l'on fait passer dans le

mélange une étincelle électrique. L'acide carbonique produit est absorbé par la potasse ; on aura ainsi le volume de l'oxyde de carbone, puisque ce gaz, en se combinant avec l'oxygène, donne un volume d'acide carbonique égal au sien.

Le volume de l'azote est déterminé par différence ou bien en absorbant par le phosphore l'excès d'oxygène.

§ 13. Mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

On peut séparer l'acide sulfureux de l'acide carbonique à l'aide de divers réactifs absorbants, tels que le peroxyde de manganèse, l'iodate de potasse, le borax et l'oxyde puce de plomb qui absorbent l'acide sulfureux et qui n'exercent aucune action sur l'acide carbonique. On emploie habituellement le peroxyde de manganèse sous la forme d'une boule fixée à l'extrémité d'un fil de platine, ou bien encore on roule dans cet oxyde une baguette de verre enduite d'empois et on l'introduit dans le mélange gazeux. Le peroxyde de manganèse forme avec l'acide sulfureux un mélange de sulfate et d'hyposulfate de manganèse.

§ 14. Mélange d'acide sulfhydrique et d'acide carbonique.

On fait passer un volume déterminé de gaz dans un tube gradué, puis on y introduit une dissolution d'acétate acide de plomb qui décompose l'acide sulfhydrique et qui laisse un résidu gazeux formé d'acide carbonique pur.

§ 15. Mélange d'oxygène, d'oxyde de carbone, d'acide carbonique, d'hydrogène bicarboné et d'acide sulfureux.

On absorbe l'oxygène par le phosphore, l'acide sulfureux par le peroxyde de manganèse, l'acide carbonique par la potasse, l'hydrogène bicarboné par l'acide sulfurique de Nordhausen, et le résidu est formé d'oxyde de carbone qu'on peut d'ailleurs absorber par le potassium à chaud.

§ 16. Mélange d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, d'acide carbonique et d'hydrogène bicarboné.

On détermine la proportion d'oxygène à l'aide du phosphore, celle de l'acide carbonique par la potasse, et l'on mesure le résidu gazeux qui est composé d'hydrogène, d'azote et d'hydrogène bicarboné.

On mesure alors 100 volumes de ce mélange, on y ajoute 200 volumes d'oxygène, on le fait passer dans un eudiomètre et on le brûle par l'étincelle électrique. Il se forme de l'eau et de l'acide carbonique que l'on absorbe par la potasse. On note l'absorption produite par l'étincelle électrique et la diminution de volume opérée par la potasse. Pour avoir le volume de l'hydrogène bicarboné il suffira de se rappeler qu'un volume d'acide carbonique correspond à $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène bicarboné. D'un autre côté, l'hydrogène contenu dans un volume d'hydrogène bicarboné exige un volume d'oxygène pour former de l'eau. Ainsi si l'on retranche du chiffre, qui exprime l'absorption, l'oxygène qui s'est combiné avec l'hydrogène du gaz oléfiant, le reste fera connaître la quantité d'oxygène et d'hydrogène libre qui ont disparu. Le volume de l'hydrogène est représenté, comme on sait, par les deux tiers de cette absorption.

On pourrait aussi séparer le gaz oléfiant par l'acide sulfurique de Nordhausen, l'hydrogène et l'azote par le procédé que nous avons indiqué.

§ 17. Analyse du gaz de l'éclairage.

La composition du gaz de l'éclairage obtenu par la distillation de la houille varie suivant le moment de l'opération auquel il a été recueilli. Ainsi, la proportion d'hydrogène bicarboné diminue à mesure que la distillation avance, et, vers la fin de l'opération, le gaz renferme une quantité si

considérable d'oxyde de carbone et d'hydrogène qu'il devient peu éclairant.

Nous résumons dans le tableau suivant les résultats fournis par le gaz de houille dans cinq expériences :

Numéros.	Densité.	100 volumes		contiennent :				
		Consomment oxygène.	Produisent acide carbonique.	Gaz absorbé par le chlore.	Hydrogène protocarboné.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Azote.
1	0,650	217	128	13	82,5	3,2	0	1,3
2	0,620	149	106	12	72	1,9	8,8	5,3
3	0,630	196	108	12	58	12,3	16	1,7
4	0,500	166	93	7	56	11	21,3	4,7
5	0,345	78	30	0	20	10	60	10

Les numéros 1, 2 et 3 ont été recueillis pendant la première heure de la distillation, le n° 4 cinq heures après et le n° 5 dix heures après. On avait séparé, à l'aide de la potasse, les acides carbonique et sulfhydrique, dont la proportion est d'environ 7 pour 100.

Le gaz de l'éclairage contient en outre des vapeurs de naphtaline, de benzine et d'autres carbures d'hydrogène qui augmentent son pouvoir éclairant. Il se forme aussi pendant la distillation de la houille, de l'ammoniaque, du sulfure de carbone et des alcalis organiques qui se condensent dans les produits liquides, lorsque l'opération est faite avec soin.

Le gaz d'huile ou de résine, contenant une proportion plus considérable d'hydrogène bicarboné et de divers carbures d'hydrogène volatils, est plus éclairant que celui de houille. Le tableau suivant comprend quatre analyses qui

ont été exécutées par M. Henry. Les gaz nos 1 et 2 ont été préparés en petit à une température rouge, le n° 3 à la température la moins élevée qu'on puisse employer, et le n° 4 est du gaz fourni par l'huile de morue. On voit en parcourant ce tableau que la densité du gaz d'huile est variable, mais que, lorsqu'il est bien préparé, elle est de 0,8 à 0,9. La densité est en rapport avec la composition du gaz; aussi ce moyen est-il employé pour en déterminer la valeur. A une basse température il se produit une quantité plus considérable de carbures d'hydrogène, et, lorsque la température s'élève, l'hydrogène protocarboné et l'hydrogène deviennent prédominants et par conséquent le pouvoir éclairant diminue.

Numéros.	Densité.	100 volumes							
		Consomment oxygène.	Produisent acide carbonique.	contiennent :					
				Gaz absorbé par le chlore.	Hydrogène protocarboné.	Oxyde de carbone.	Hydrogène.	Azote.
1	0,464	116	61	6	28,2	14,1	45,1	6,6
2	0,590	178	100	19	32,4	12,2	32,4	4
3	0,758	220	130	22,5	50,3	15,5	7,7	4
4	0,906	260	158	38	46,5	9,5	3	3

Pour exécuter l'analyse du gaz de l'éclairage, on en fait passer un volume connu dans un tube gradué sur le mercure, et l'on fait les corrections nécessaires de température, de pression et de tension élastique de la vapeur d'eau. On absorbe ensuite l'acide carbonique au moyen d'un fragment de potasse qu'il est utile d'humecter; et l'on détermine le volume du résidu gazeux.

Après avoir séparé l'acide carbonique, on introduit dans le mélange, avec les précautions convenables, une boule de charbon poreux fixée à l'extrémité d'un fil de platine, et imprégnée d'acide sulfurique monohydraté, qui absorbe au bout de quelques heures l'hydrogène bicarboné. Au lieu d'acide sulfurique monohydraté, on fait souvent usage d'un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide sulfurique anhydre, qui produit des vapeurs d'acide sulfurique et même de l'acide sulfureux. Il faut, par conséquent, débarrasser le résidu gazeux des corps étrangers qu'on y a introduits.

On peut également reconnaître la proportion d'hydrogène bicarboné en faisant passer dans le gaz un peu d'eau, un excès de chlore, et, lorsque l'absorption est terminée, de la potasse, pour séparer le chlore excédant. Si l'on mesure alors le résidu gazeux et si on le retranche de la totalité du gaz, la différence représentera l'hydrogène bicarboné. Quand on emploie le chlore, il est important d'opérer dans un lieu obscur, afin que ce gaz n'agisse pas sur l'hydrogène protocarboné et sur l'hydrogène. Cette méthode d'analyse ne donne que des résultats approximatifs.

Cette deuxième opération terminée, on procède à la détermination de l'oxygène. Pour cela, le résidu est mis en contact avec une boule de phosphore, à la température de 20 à 25 degrés centigrades, et, lorsque le phosphore n'est plus lumineux dans l'obscurité, on mesure le volume gazeux sec, après avoir enlevé les vapeurs de phosphore par la potasse.

Il est presque inutile de faire remarquer qu'après l'absorption de l'acide carbonique, de l'hydrogène bicarboné et de l'oxygène, il faut corriger les volumes gazeux modifiés par la température, la pression et la tension de la vapeur aqueuse.

Il ne reste plus dans le tube gradué que de l'hydrogène, du protocarbure d'hydrogène, de l'oxyde de carbone et de l'azote. On introduit ce mélange dans l'eudiomètre. Après l'avoir mesuré avec soin, on y ajoute deux fois son volume d'oxygène pur, et on mesure de nouveau le gaz. Alors on y fait passer une étincelle électrique, et, après la combustion, on note la diminution de volume qu'éprouve le gaz ; on absorbe l'acide carbonique par la potasse, et l'on évalue le volume du nouveau résidu, qui ne contient plus que l'azote et l'oxygène employé en excès. On détermine le volume de celui-ci, soit au moyen de l'hydrogène, soit à l'aide du phosphore. On mesure le gaz restant, qui représente la proportion d'azote. L'hydrogène et l'oxyde de carbone absorbent la moitié de leur volume d'oxygène. L'hydrogène disparaît par la détonation, et n'est pas remplacé par un autre gaz, tandis que l'oxyde de carbone fournit un volume d'acide carbonique égal au sien. L'hydrogène protocarboné consomme deux fois son volume d'oxygène, mais ne produit, comme l'oxyde de carbone, que son propre volume d'acide carbonique.

Ainsi, si l'on retranche du volume gazeux soumis à l'analyse l'azote et l'excès d'oxygène, la différence donnera évidemment le volume de l'hydrogène. Pour avoir les volumes du gaz oxyde de carbone et de l'hydrogène protocarboné, on fera usage des formules suivantes :

$$\text{Volume de l'oxyde de carbone} = \frac{4a - 2b}{3}$$

$$\text{Volume de l'hydrogène protocarboné} = \frac{2b - a}{3}$$

a représente le volume d'acide carbonique produit, et *b* le volume d'oxygène absorbé.

On peut aussi séparer l'oxyde de carbone de l'hydrogène

protocarboné en portant dans le mélange un fragment de potassium que l'on fait chauffer. Ce métal se combine avec l'oxyde de carbone, et n'exerce aucune action sur l'hydrogène protocarboné. On détermine la quantité de chacun de ces gaz en notant la diminution de volume que le mélange a éprouvée sous l'influence du potassium.

TROISIÈME PARTIE.

DOSAGE DES MÉTALLOIDES PAR LES LIQUEURS TITRÉES.

CHAPITRE VII.

CHLOROMÉTRIE.

ARTICLE PREMIER. — HYPOCHLORITES.

Les hypochlorites sont représentés par la formule :

$$MO, ClO.$$

On les prépare en faisant passer du chlore gazeux à travers une solution alcaline, et il en résulte un hypochlorite et un chlorure métallique qui renferment l'un et l'autre la même quantité de chlore; on a ainsi :

$$2Cl + 2MO = MO, ClO + MCl.$$

Les hypochlorites ont l'odeur de l'acide hypochloreux et ils détruisent, comme le chlore, les couleurs végétales. Ils sont décomposés sous l'influence des acides les plus faibles; l'acide hypochloreux cède son oxygène au métal du chlorure métallique, de sorte que le chlore, qui se dégage, provient de l'acide hypochloreux et du chlorure métallique qui est mêlé avec l'hypochlorite.

§ 1. Hypochlorite de chaux, CaO, ClO (chlorure de chaux).

On désigne sous le nom de *chlorure de chaux* un mélange d'hypochlorite de chaux et de chlorure de calcium que l'on prépare en faisant arriver un courant de chlore dans de la chaux éteinte ou dans un lait de chaux en excès. On ajoute ensuite de l'eau distillée, on décante, on filtre et l'on a ainsi

pour les usages des laboratoires une dissolution de chlorure de chaux.

Mais lorsqu'on veut préparer le chlorure de chaux solide, il est important que la température ne s'élève pas ; il serait, en effet, décomposé en chlorure de calcium et en chlorate de chaux et il en résulterait des pertes considérables. Il faut donc, pour éviter ce grave inconvénient, que le chlore arrive lentement dans la chaux hydratée, que les surfaces puissent être renouvelées et qu'il ne s'établisse aucune pression.

Dans quelques usines on prépare le chlorure de chaux en mettant la chaux hydratée dans des vases de grès coniques, et en y faisant arriver le chlore par une ouverture pratiquée à la partie inférieure. Mais cet appareil offre l'inconvénient de favoriser une élévation de température et par suite la décomposition de l'hypochlorite de chaux.

On prépare souvent le chlorure de chaux en conduisant le chlore lavé dans des chambres de bois portant des étagères, sur lesquelles on dispose la chaux hydratée en couches minces. Ces tablettes doivent être assez écartées les unes des autres pour que la température de la chambre ne s'élève pas trop rapidement. On produit le chlore dans des bombonnes de grès qui sont chauffées avec précaution.

Quelques fabricants, dans le but de rendre l'absorption du chlore plus facile, et pour empêcher une élévation trop considérable de température, placent la chaux hydratée dans des cuves ou dans des caisses en maçonnerie, dans lesquelles on fait arriver le chlore. La chaux est remuée de temps en temps à l'aide d'un agitateur.

§ 2. Hypochlorite de soude, NaO, ClO (chlorure de soude, liqueur de Labarraque).

L'hypochlorite de soude est, comme celui de chaux, un

mélange d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium.

Labarraque le préparait en dissolvant dans 60 parties d'eau 15 parties de sel de soude cristallisé, en filtrant la dissolution et en y faisant arriver le chlore produit par 2 parties de bioxyde de manganèse et 8 parties d'acide chlorhydrique. Mais le chlorure de soude ainsi obtenu contient ordinairement du bicarbonate de soude.

Lorsqu'on prépare le chlorure de soude par ce procédé, il importe de ne pas faire passer dans la dissolution alcaline un excès de chlore, qui décompose la base de l'hypochlorite, sépare l'acide hypochloreux et détermine ainsi la conversion du chlorure de sodium en chlorate de soude.

On prépare fréquemment le chlorure de soude par double décomposition. A cet effet, on dissout à chaud 2 parties de carbonate de soude cristallisé dans 15 parties d'eau, et, lorsque la solution est refroidie, on la verse dans une liqueur obtenue avec 1 partie de chlorure de chaux sec et 20 ou 25 parties d'eau. Il en résulte un abondant précipité de carbonate de chaux, du chlorure de sodium et de l'hypochlorite de soude, qui se dissolvent dans l'eau. On laisse déposer, puis on filtre.

L'hypochlorite de potasse (eau de Javel), KO, ClO, s'obtient aussi en faisant passer du chlore dans une dissolution étendue de carbonate de potasse. Il se forme, comme pour les deux composés précédents, un mélange d'hypochlorite de potasse et de chlorure de potassium. L'hypochlorite de potasse décolore, comme les autres hypochlorites, les matières colorantes et répand une odeur de chlore.

ARTICLE II. — Opérations chlorométriques.

Le chlorure de chaux que l'on trouve dans le commerce étant un mélange de chlorure de calcium, d'hypochlorite de chaux et de chaux en excès, et la composition de ce

produit pouvant varier, l'industrie a besoin d'un procédé exact et rapide pour déterminer la proportion de chlore qu'il contient, puisque ce corps est la substance utile et le seul principe actif. C'est ce dosage qui porte le nom de *chlorométrie*.

On a proposé plusieurs procédés pour la détermination du chlore. Nous allons décrire les principaux et nous ferons connaître ensuite celui qui mérite la préférence.

§ 1. Dosage du chlore par l'indigo (1).

Ce procédé est basé sur la propriété qu'a le chlore de détruire les couleurs végétales. La même quantité de chlore à l'état gazeux, en solution dans l'eau ou combiné avec un alcali, détruit la même quantité de matière colorante. Descroizilles a employé pour ce dosage l'indigo qui est facilement décoloré par le chlore, comme toutes les matières colorantes. 1 partie d'indigo ajoutée à 9 parties d'acide sulfurique concentré, puis à 990 d'eau, forme la liqueur colorée dont on se sert ordinairement pour déterminer le titre du chlore.

Le chloromètre de Descroizilles est un tube de verre à pied de 20 à 25 centimètres de longueur, de 15 millimètres de diamètre (fig. 50). L'extrémité supérieure, qui est ouverte, est munie d'un rebord saillant. Son échelle est formée de 24 degrés, comprenant chacun quatre divisions. Entre le 0 et le fond du tube, il existe une capacité qui est égale à un degré de l'échelle ou à 2 centimètres cubes.



Fig. 50.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXVI, p. 162. *Notice sur le chloromètre de Descroizilles*, p. 77.

Pour faire un essai chlorométrique par le procédé de Descroizilles, on introduit dans le chloromètre 2 centimètres cubes de solution chlorée, puis on y verse peu à peu de la liqueur d'épreuve, jusqu'à ce que le mélange prenne une couleur jaune. Nous n'insistons pas sur ce procédé, que nous n'avons fait connaître que dans un intérêt purement historique.

Gay-Lussac a observé que l'on obtient des résultats très variables suivant que l'on verse très rapidement le chlorure de chaux dans l'indigo ou bien que l'on fait l'opération inverse. Dans le premier cas, il faut beaucoup moins de chlorure que dans le second. Il résulte des essais qu'il a faits que, pour obtenir des effets constants et comparables, il faut verser *rapidement* la dissolution d'indigo dans celle de chlorure de chaux ou bien celle-ci dans la première.

La qualité de l'indigo du commerce étant très variable, on comprend que les résultats obtenus avec des indigos différents ne sont plus comparables. Pour éviter ce grave inconvénient, Gay-Lussac a pris pour unité de force décolorante celle du chlore pur et sec, et il a préparé, avec un indigo quelconque, mais de bonne qualité, une dissolution telle, que le chlore en décolore exactement dix fois son volume. Il a donné à cette dissolution le nom de teinture d'épreuve. On appelle degré chaque volume de teinture d'épreuve décoloré, et l'on divise le degré en 10 parties.

Ainsi, si l'on opère sur 10 grammes de chlorure de chaux dissous dans l'eau de manière à former un litre de liquide, le nombre de degrés d'indigo détruits par un volume de la dissolution de chlorure donnera le nombre de dixièmes de litre de chlore que cette liqueur contient. 10 kilogrammes de chlorure de chaux, par exemple, dont le titre serait de 8°,2, renfermeraient 820 litres de chlore.

Préparation de la teinture d'épreuve.

On met dans un matras une quantité déterminée d'indigo passé au tamis de soie ; on y ajoute neuf parties d'acide sulfurique concentré, et l'on fait chauffer au bain-marie pendant quelques heures. On ajoute ensuite à une partie de la dissolution d'indigo une quantité d'eau suffisante pour qu'un volume de chlore en décolore exactement 10 fois ce même volume. On a ainsi la teinture d'épreuve. Gay-Lussac a observé que l'on peut obtenir d'une manière suffisamment exacte une solution de chlore contenant son volume de ce gaz, en traitant par l'acide chlorhydrique 3gr,980 de bioxyde de manganèse cristallisé en belles aiguilles, et en recevant le chlore dans un lait de chaux, dont on ramène le volume à un litre après l'opération. Mais, pour obtenir des résultats parfaitement exacts, il faudrait faire absorber le chlore à l'aide d'une solution alcaline et par le moyen qui sera indiqué plus loin.

La teinture d'épreuve doit être conservée à l'abri de la lumière.

Essai du chlorure de chaux.

Le chloromètre de Gay-Lussac se compose des instruments suivants :

1° Un petit mortier pour pulvériser le chlorure de chaux (fig. 51) ;

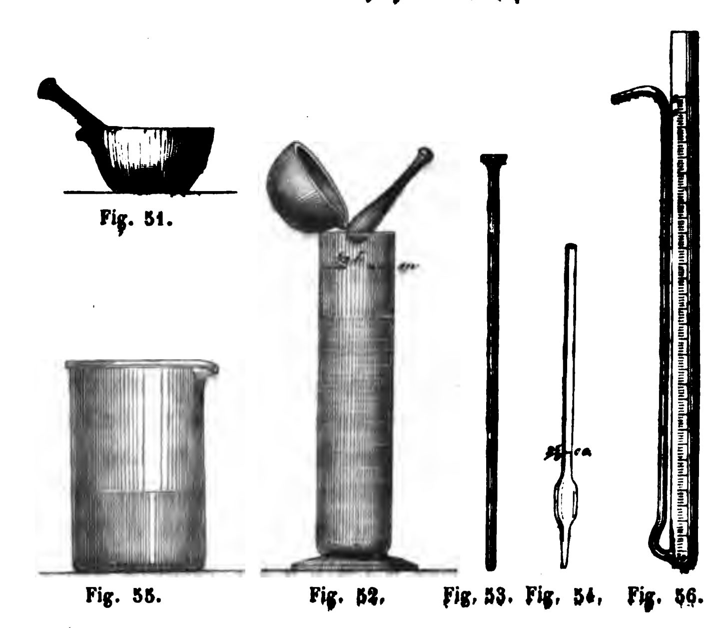
2° Une éprouvette à pied (fig. 52), contenant $\frac{1}{2}$ litre jusqu'au trait circulaire ;

3° Un agitateur (fig. 53) ;

4° Une pipette (fig. 54) de 2 $\frac{1}{2}$ centimètres cubes, destinée à mesurer la dissolution de chlorure de chaux ;

5° Un vase à précipiter, destiné au mélange de la tein-

ture d'épreuve avec le chlorure (fig. 55). Ce vase doit être placé sur une feuille de papier blanc;


Fig. 51. Fig. 55. Fig. 52. Fig. 53. Fig. 54. Fig. 56.

6° Une burette pour mesurer la teinture d'épreuve (fig. 56). Chaque degré a une capacité égale à celle de la pipette et est divisé en 10 parties. La burette doit être remplie de teinture d'épreuve jusqu'au degré 0.

Pour faire l'essai du chlorure, on prend dans la masse divers échantillons que l'on mêle; on en pèse 5 grammes, que l'on broie dans un mortier avec assez d'eau pour en former une bouillie claire; puis on délaie avec une nouvelle quantité d'eau, et l'on décante dans l'éprouvette de $\frac{1}{2}$ litre (fig. 52). On broie de nouveau le résidu; on délaie, l'on décante, et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne reste plus de chlorure dans le mortier. On complète alors le volume de $\frac{1}{2}$ litre que doit avoir la solution de chlorure de chaux, et on l'agite. Cela fait, on remplit la burette de

teinture d'épreuve jusqu'au 0 degré, et l'on en verse dans le vase à précipiter environ 5 degrés. On prend, d'un autre côté, une mesure de chlorure de chaux avec la pipette, et on l'ajoute, en agitant, à la teinture d'épreuve. Si la teinture est complétement décolorée, on verse une nouvelle quantité de celle-ci, afin de rendre la liqueur verdâtre. On lit sur la burette le nombre de degrés, et la teinture qui y manque donne le titre du chlorure, si la seconde portion ne dépasse pas 3 dixièmes de degré. Mais, si la quantité de teinture ajoutée la seconde fois était plus considérable, il faudrait recommencer l'essai. Pour cela, on verse dans le vase à précipiter, à l'aide de la burette, une quantité de teinture égale à celle qui a été décolorée dans le premier essai.

Ce procédé donne des résultats précis et comparables lorsqu'il est exécuté avec soin ; mais l'indigo présente le grave inconvénient de s'altérer, surtout sous l'influence de la lumière ; de sorte que les essais faits par ce mode de dosage deviennent incertains.

§ 2. Dosage du chlore par le protochlorure de mercure.

M. Balland d'abord, puis Gay-Lussac et M. Marozeau, ont proposé de déduire le titre du chlorure de chaux et des autres chlorures décolorants, de la quantité de protochlorure de mercure que ces composés peuvent convertir en bichlorure. Si l'on verse, en effet, dans une liqueur tenant en suspension un poids connu de protochlorure de mercure, une quantité déterminée de chlorure décolorant suffisante pour dissoudre le protochlorure de mercure, on aura la quantité de chlore que la solution renferme.

M. Balland recommandait de verser dans la dissolution de chlorure de chaux de l'azotate de protoxyde de mercure, jusqu'à ce qu'il se formât un précipité ne disparaissant pas

par l'agitation. Mais ce mode d'opérer donne des erreurs considérables.

M. Marozeau fit disparaître cet inconvénient, en versant le chlorure de chaux dans l'azotate de mercure, et rendit ainsi praticable l'emploi de ce réactif chlorométrique. Il proposa d'employer l'ancien chloromètre de Gay-Lussac, indiqua un procédé de préparation de la liqueur d'épreuve et fit connaître la marche à suivre pour l'essai du chlorure de chaux. Cependant ce procédé ne fut pas employé avant que Gay-Lussac ne l'eût suffisamment régularisé.

Préparation de la liqueur qui tient en suspension un poids connu de protochlorure de mercure.

Puisque le protochlorure de mercure forme du bichlorure, en se combinant avec un équivalent de chlore, 2945 parties de protochlorure de mercure doivent se convertir en bichlorure par 443 parties de chlore; d'un autre côté, pour produire 2945 parties de protochlorure de mercure, il faut employer 734 parties de chlorure de sodium qui renferment 443 de chlore.

Si l'on verse une solution d'azotate de protoxyde de mercure dans 1^{gr},657 de chlorure de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, la quantité d'azotate de protoxyde de mercure employée correspondra exactement à 1^{gr},657 de chlorure de sodium, contenant 1,000 de chlore.

Pour préparer la solution mercurielle, on dissout dans l'eau 5 grammes de chlorure de sodium desséché et pur et l'on ajoute assez d'eau pour former 400 divisions de la burette alcalimétrique qui est graduée de manière que chaque division correspond à $\frac{1}{2}$ centimètre cube. On verse ensuite dans un flacon bouché à l'émeri 50 volumes d'une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure que l'on mesure avec une pipette graduée, et l'on y ajoute encore à peu

près 150 centimètres cubes d'eau. On remplit la burette graduée avec la solution de chlorure de sodium, on la verse goutte à goutte dans la liqueur mercurielle jusqu'à ce que la dernière goutte ne produise aucun précipité et l'on facilite la formation du protochlorure de mercure par la chaleur et par l'agitation.

On lit alors sur la burette le nombre de degrés que l'on a employés, et l'on trouve par le calcul la quantité de solution mercurielle qui correspond à 1gr,657 de chlorure de sodium. La solution mercurielle est étendue de manière que chaque volume contient la quantité de protochlorure de mercure qui peut être transformée en bichlorure par 0gr,01 de chlore et mieux encore par 0gr,005.

Essai du chlorure de chaux.

On délaie 5 grammes de chlorure de chaux dans l'eau et l'on verse dans une éprouvette à pied portant un trait, qui correspond à 200 degrés de la burette ; on remplit avec de l'eau l'éprouvette jusqu'au trait. Puis on prend avec une pipette graduée, comme la burette, 100 degrés de la solution mercurielle titrée correspondant à 0gr,5 de chlore, on les verse dans un vase à précipiter et on y ajoute de l'eau d'abord, puis un excès d'une dissolution de chlorure de sodium et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On remplit la burette graduée jusqu'au degré 0 avec la dissolution de chlorure de chaux, que l'on verse goutte à goutte dans la liqueur mercurielle jusqu'à ce qu'elle devienne limpide.

Si la dissolution de chlorure de chaux correspond à 0gr,5 de chlore, on calcule la quantité de chlore contenue dans les 200 divisions de la burette d'après le nombre de degrés qu'on a employés. Supposons qu'on ait compté 80 degrés, on posera la proportion suivante :

$$80 : 0,5 :: 200 : x \ldots x = 1,250.$$

Si l'on voulait avoir la quantité de chlore en centièmes que renferme le chlorure de chaux, on dirait :

$$5^{gr} : 1,250 :: 100 : x \ldots x = 25,000.$$

Cette méthode donne des résultats exacts; elle présente cependant un inconvénient, c'est que l'azotate de protoxyde de mercure en dissolution se décompose facilement.

§ 8. Dosage du chlore par l'acide arsénieux (1).

Le dosage du chlore par l'acide arsénieux, que l'on emploie généralement aujourd'hui, a été imaginé par Gay-Lussac. Cet illustre chimiste, ayant observé lui-même que l'indigo s'altère, se livra à de nouvelles recherches et, quelques années après, il proposa de substituer un autre chloromètre à celui qui était alors en usage.

Ce nouveau moyen de titrer les chlorures décolorants est fondé sur la propriété, que possède le chlore, de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique et chlorhydrique, en présence de l'eau, d'après l'équation suivante :

$$AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2HCl.$$

Gay-Lussac a conservé à ce nouveau moyen de chlorométrie la même graduation qu'à celui qu'il avait proposé d'abord; ainsi, il a pris pour unité de force décolorante du chlore la force décolorante d'un volume de chlore sec à 0 degré et sous la pression de $0^m,760$, dissous dans un égal volume d'eau. Cette unité est divisée en 100 degrés.

Si l'on prend 100 parties d'une dissolution de chlorure de chaux et si, après l'avoir mêlée avec le même volume de dissolution arsénieuse, l'une et l'autre sont complétement détruites, le chlorure sera au titre normal de 100 degrés.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. LX, p. 225.

Il ne sera, au contraire, qu'au titre de 90 degrés, par exemple, s'il n'a détruit que 90 parties de dissolution arsénieuse. En opérant ainsi, le titre du chlorure est donné immédiatement par le volume de la dissolution normale arsénieuse qui a été détruite, mais en versant celle-ci dans le chlorure de chaux il se dégage du chlore et on obtient des résultats inexacts. Il faut donc, pour éviter cet inconvénient, verser la dissolution de chlorure de chaux dans la liqueur arsénieuse; mais alors le titre du chlorure est en raison inverse du nombre de divisions qu'il a fallu en employer pour la destruction de cette liqueur. A-t-on employé 60 divisions de chlorure, le titre sera 167; s'il en a fallu 120, le titre sera 83,3. Il suffira du reste de consulter la table suivante, dressée par Gay-Lussac, pour avoir le titre correspondant à chaque volume de chlorure décolorant employé :

HYPOCHLORITE employé.	TITRE correspondant.	HYPOCHLORITE employé.	TITRE correspondant.	HYPOCHLORITE employé.	TITRE correspondant.	HYPOCHLORITE employé.	TITRE correspondant.	HYPOCHLORITE employé.	TITRE correspondant.
10°	1000	59°	169	108°	92,6	157°	63,7	206°	48,5
11	909	60	167	109	91,7	158	63,3	207	48,3
12	833	61	164	110	90,9	159	62,9	208	48,1
13	769	62	151	111	90,1	160	62,5	209	47,8
14	714	63	159	112	89,3	161	62,4	210	47,6
15	667	64	156	113	88,5	162	61,7	211	47,4
16	625	65	154	114	87,7	163	61,4	212	47,1
17	588	66	151	115	86,9	164	61,0	213	46,9
18	555	67	149	116	86,2	165	60,6	214	46,7
19	526	68	147	117	85,5	166	60,2	215	46,5
20	500	69	145	118	84,7	167	59,9	216	46,3
21	476	70	143	119	84,0	168	59,5	217	46,1
22	464	71	141	120	83,3	169	59,1	218	45,9
23	435	72	139	121	82,6	170	58,8	219	45,7
24	417	73	137	122	82,0	171	58,5	220	45,5
25	400	74	135	123	81,3	172	58,1	221	45,2
26	385	75	133	124	80,6	173	57,8	222	45,0
27	370	76	131	125	80,0	174	57,5	223	44,8
28	357	77	130	126	79,4	175	57,1	224	44,6
29	345	78	128	127	78,7	176	56,8	225	44,4
30	333	79	127	128	18,1	177	56,5	226	44,2
31	323	80	125	129	77,5	178	56,2	227	44,0
32	312	81	123	130	76,9	179	55,9	228	43,8
33	303	82	122	131	76,3	180	55,5	229	43,6
34	294	83	120	132	75,7	181	55,3	230	43,5
35	286	84	119	133	75,2	182	54,9	231	43,3
36	278	85	118	134	74,6	183	54,6	232	43,1
37	271	86	116	135	74,1	184	54,3	233	42,9
38	263	87	115	136	73,5	185	54,1	234	42,7
39	256	88	114	137	73,0	186	53,8	235	42,5
40	250	89	112	138	72,5	187	53,5	236	42,4
41	244	90	111	139	71,9	188	53,2	237	42,2
42	238	91	110	140	71,4	189	52,9	238	42,0
43	233	92	109	141	70,9	190	52,6	239	41,8
44	227	93	107	142	70,4	191	52,4	240	41,7
45	222	94	106	143	69,9	192	52,1	241	41,5
46	217	95	105	144	69,4	193	51,8	242	41,3
47	213	96	104	145	69,0	194	51,5	243	41,1
48	208	97	103	146	68,5	195	51,3	244	41,0
49	204	98	102	147	68,0	196	51,0	245	40,8
50	200	99	101	148	67,6	197	50,8	246	40,6
51	196	100	100	149	67,1	198	50,5	247	40,5
52	192	101	99	150	66,7	199	50,3	248	40,3
53	189	102	98	151	66,2	200	50,0	249	40,2
54	185	103	97,1	152	65,8	201	49,7	250	40,0
55	182	104	96,1	153	65,4	202	49,5		
56	179	105	95,2	154	64,9	203	49,3		
57	175	106	94,3	155	64,5	204	49,0		
58	172	107	93,4	156	64,1	205	48,8		

Pour préparer un liquide normal contenant son volume de chlore, destiné à titrer la dissolution normale d'acide arsénieux, on fait absorber un volume connu de chlore gazeux par un volume égal de solution alcaline. A cet effet, on remplit de chlore sec un flacon (fig. 57) bouché à l'émeri, d'environ $\frac{1}{4}$ de litre de capacité; on le ferme, puis on le plonge renversé dans un grand vase à précipiter rempli d'une dissolution faible de potasse. On retire alors un peu le bouchon pour que la dissolution de potasse pénètre dans le flacon, on agite, on retire une seconde fois le bouchon, afin de laisser entrer une nouvelle quantité de potasse, et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que tout le chlore soit absorbé.

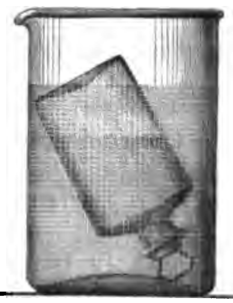


Fig. 57.

Il est important de faire les corrections nécessaires pour la température, la pression et l'humidité, si l'on veut avoir le volume réel du chlore dissous. Ainsi, supposons que le titre réel d'une solution de chlore obtenue, comme nous venons de l'indiquer, soit de 98 degrés après ces corrections ; il est évident que, pour préparer une dissolution arsénieuse au titre de 100 degrés, il ne faudrait prendre de celle-ci qu'un volume exprimé par 98 degrés pour détruire un volume de solution chlorée exprimé par 100 degrés.

Gay-Lussac a employé un autre procédé pour préparer la dissolution normale de chlore; il consiste à prendre 3gr,980 de bioxyde de manganèse, qui fourniraient, s'il était pur, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, un litre de chlore sec. Mais, comme cet oxyde est toujours impur, on y supplée en déterminant la quantité d'oxygène qui élève le protoxyde de manganèse à l'état de bioxyde. Cette déter-

mination se fait aisément en chauffant le bioxyde de manganèse avec l'acide sulfurique très concentré. Un volume d'oxygène, fourni ainsi par le bioxyde de manganèse, correspond exactement à deux volumes de chlore.

Préparation de la dissolution normale d'acide arsénieux.

Cette dissolution se fait en saturant d'acide arsénieux, à la température de l'ébullition, l'acide chlorhydrique exempt d'acide sulfureux et mêlé avec son volume d'eau. On l'étend alors de manière qu'elle détruise un volume égal au sien de la dissolution normale de chlore.



Fig. 58.

Voici quels sont les instruments que Gay-Lussac a employés pour le dosage du chlore par l'acide arsénieux :

1°. Un bocal (fig. 58) destiné au mélange de la solution arsénieuse avec celle de chlorure de chaux ;

2° Une pipette (fig. 59) contenant jusqu'au trait c un volume d'eau de 10 centimètres cubes. On la remplit par aspiration jusqu'à ce que le liquide soit au-dessus du trait ; puis on le fait descendre jusqu'à ce trait, et on vide la pipette dans le bocal.

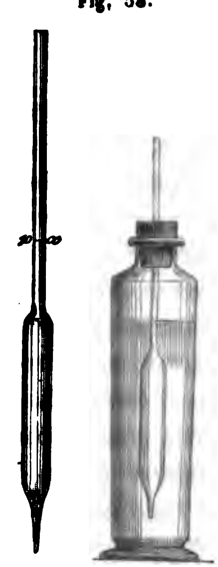


Fig. 59. Fig. 60.

Les personnes qui n'ont pas l'habitude des manipulations peuvent remplir la pipette en la plongeant dans un flacon plein de liquide (fig. 60), de manière qu'elle s'y remplisse d'elle-même. Avant de la retirer, on bouche avec l'index l'orifice supérieur, et, à l'aide d'une pression convenable,

on fait écouler le liquide qui se trouve au-dessus du trait.

Lorsque l'aspiration du liquide présente quelque danger, on peut faire une mesure de 10 centimètres cubes avec la burette, ou bien encore à l'aide d'un tube coupé obliquement (fig. 61), et contenant 10 centimètres cubes jusqu'au trait circulaire. On peut se servir d'un tube effilé (fig. 62) pour compléter la mesure ou pour ôter du liquide du tube ;

3° Une burette destinée à mesurer la dissolution de chlorure de chaux (fig. 63) ; elle contient 18 ou 20 centimètres cubes, et 100 divisions correspondent à 10 centimètres cubes, capacité de la pipette. Au lieu de diviser la burette en parties égales, on la gradue quelquefois, de manière qu'elle donne, sans calcul et sans recourir à la table, les titres correspondants. Les divisions de la burette étant très rapprochées, il est nécessaire de connaître la valeur d'une goutte par rapport à un degré. Il suffit pour cela de compter le nombre de gouttes que donne la burette pour 5 ou 10 divisions, par exemple ;

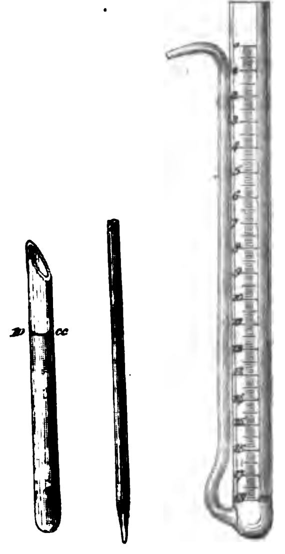


Fig. 61. Fig. 62. Fig. 63.

4° Un flacon qui contient la solution d'indigo dans l'acide sulfurique (fig. 64). Ce flacon est fermé par un bouchon de liége qui reçoit un tube effilé à son extrémité inférieure et plongeant dans l'indigo ;

Fig. 64.

5° Un vase qui contient un litre jusqu'au trait circulaire.

Ce vase est destiné à déterminer le volume de la solution de chlorure de chaux qu'on veut titrer (fig. 65) ;

6° Une pipette (fig. 66) qui permet de mesurer à volonté 1, 2 ou 5 centimètres cubes.

Pour titrer la dissolution d'acide arsénieux, on remplit la burette de dissolution normale de chlore, et l'on prend avec la pipette 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse, que l'on verse dans le bocal (fig. 58). Après y avoir ajouté une ou deux gouttes d'indigo, on y fait tomber goutte à goutte la solution chlorée jusqu'à ce que la couleur bleue disparaisse. S'il a fallu, nous supposons, 96 divisions de solution de chlore pour détruire 100 divisions de dissolution arsénieuse, son titre sera $\frac{100}{96} = 104°,1$. Il faudra donc l'amener au titre de 100 degrés par une addition convenable d'eau.

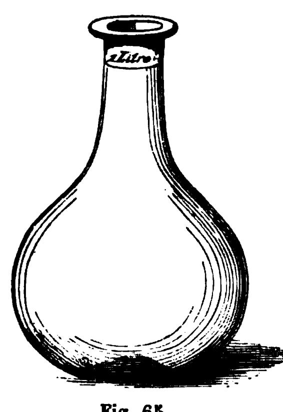


Fig. 65.

Fig. 66.

On peut, du reste, obtenir la liqueur arsénieuse normale en dissolvant $4^{gr},440$ d'acide arsénieux pur dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et en ajoutant à la solution assez d'eau pour former un litre. Suivant la remarque de Gay-Lussac, l'acide arsénieux du commerce donne quelquefois, à un centième près, le même résultat que l'acide pur.

Essai du chlorure de chaux.

Pour faire un essai chlorométrique, on prend dans la

masse du chlorure de chaux qu'on se propose de titrer divers échantillons ; on les mêle, et on en tire un échantillon moyen dont on pèse 10 grammes. On broie le chlorure dans un mortier de verre ou de porcelaine, avec de l'eau, et on décante dans le vase de 1 litre (fig. 65). Le résidu est broyé, puis traité par une nouvelle quantité d'eau, et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que le chlorure de chaux soit entièrement épuisé. On complète alors avec les eaux de lavage le volume d'un litre.

La dissolution du chlorure de chaux étant terminée, on mesure avec la pipette 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse normale, que l'on verse dans le vase (fig. 58), et l'on y ajoute une goutte de sulfate d'indigo. D'un autre côté, on remplit la burette avec la dissolution de chlorure de chaux jusqu'au 0, et l'on fait tomber cette liqueur goutte à goutte dans la solution arsénieuse, en lui imprimant un mouvement giratoire continu.

Lorsque la couleur bleue s'affaiblit, on y ajoute une nouvelle goutte de dissolution d'indigo et l'on continue à verser le chlorure goutte à goutte jusqu'à ce que la solution d'acide arsénieux se décolore instantanément. On lit sur la burette le nombre de degrés qui ont été employés pour produire la destruction de l'acide arsénieux, et par le calcul ou en consultant la table de Gay-Lussac on aura le titre du chlorure. Ainsi, supposons qu'on ait versé 120 divisions de chlorure de chaux, on en conclura que ce volume représente 10 centimètres cubes de chlore, puisqu'il a détruit 10 centimètres cubes de liqueur arsénieuse. Comme on n'a opéré que sur une faible partie de la liqueur, on calcule le volume de chlore contenu dans 1000 centimètres cubes de la dissolution préparée avec 10 grammes de chlorure de chaux; on aura ainsi :

$$12,0 : 10 :: 1000 : x \ldots x = 833 \text{ cent. cubes de chlore.}$$

Si 10 grammes de chlorure de chaux contiennent 83^{centil},3 de chlore, on dira que ce produit marque 83,3 degrés chlorométriques. Le volume de chlore que renferment 1000 grammes de chlorure est de 83^{lit},3. 100 kilogrammes contiennent par conséquent 8330 litres de chlore.

Si l'on voulait avoir un grand degré de précision, il faudrait, selon la remarque de Gay-Lussac, retrancher $\frac{1}{2}$ de division pour la dernière goutte ajoutée et $\frac{1}{5}$ de goutte pour les deux gouttes de teinture d'indigo, de sorte qu'on ne doit pas tenir compte de la dernière goutte de chlorure. Mais les essais du commerce ne comportent pas cette exactitude.

On voit, d'après cette réaction que, lorsque le chlore se trouve en présence de l'indigo et de l'acide arsénieux, il attaque de préférence celui-ci et que la couleur bleue persiste tant que l'acide arsénieux n'est pas transformé en acide arsénique ; mais aussitôt que cette conversion est opérée, la couleur bleue disparaît et le liquide devient incolore.

Dans les essais chlorométriques, il est important de verser la dissolution de chlorure de chaux dans la liqueur arsénieuse au lieu d'ajouter celle-ci au chlorure de chaux. Dans la première manière d'opérer, le chlore se trouve toujours en présence de l'acide arsénieux sur lequel il agit ; dans la seconde, au contraire, il se dégage en trop grande abondance, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, pour qu'il puisse être entièrement absorbé par la solution arsénieuse ; aussi l'essai chlorométrique devient-il inexact.

Si l'on versait la dissolution arsénieuse dans le chlorure, on aurait immédiatement le degré chlorométrique, tandis que par l'autre moyen le titre du chlorure est en raison inverse du volume employé. Ainsi, si pour un échantillon de chlorure décolorant il faut 50 divisions de la burette, le titre correspondant sera de 200 ; ce titre ne sera que de 50 s'il a fallu employer pour un autre chlorure 200 divisions.

Le chlorure de chaux, que l'on trouve dans le commerce, marque ordinairement de 80 à 90 degrés chlorométriques et contient, par conséquent, par kilogramme, de 80 à 90 litres de chlore.

Si l'on voulait préparer, par exemple, une solution de 40 litres de chlorure de chaux au titre de 20 degrés avec du chlorure de chaux à 90 degrés chlorométriques, on trouverait la quantité de chlorure de chaux qu'il faudrait prendre en multipliant 20 degrés par 40 = 800 degrés, puis en posant la proportion suivante :

$$9000^\circ : 1 \text{ kilog.} :: 800^\circ : x \ldots x = 0{,}088.$$

Il faudrait donc employer 88 grammes de chlorure de chaux à 90 degrés pour obtenir 40 litres de dissolution à 20 degrés.

§ 4. Dosage du chlore par le cyanoferrure de potassium.

Gay-Lussac s'est également servi du cyanoferrure de potassium comme réactif chlorométrique, et il a employé les mêmes instruments que pour l'acide arsénieux.

La dissolution normale de cyanoferrure de potassium se prépare en dissolvant 35 grammes de ce sel pour 1 litre de liqueur. Un volume de dissolution titrée de chlore est détruit par un volume égal de cyanoferrure de potassium.

Pour déterminer le titre du chlorure de chaux, on rend acide la solution de cyanoferrure de potassium, qui prend alors une couleur jaune, en présence du chlorure de chaux ; on y ajoute une goutte de dissolution d'indigo qui communique au mélange une belle couleur verte. Enfin on y verse la solution de chlorure de chaux goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur verte disparaisse subitement et passe au jaune. Ce phénomène se manifeste lorsque tout le cyanoferrure de potassium est détruit. Ce procédé fournit des

indications exactes; cependant il est plus facile de saisir avec la liqueur arsénieuse le moment où la saturation est opérée. Le passage de la couleur verte à la couleur jaune n'est pas annoncé avec la même netteté.

§ 5. Dosage du chlore par le sulfate de protoxyde de fer.

Le dosage du chlore par le sulfate de protoxyde de fer est dû à M. Otto; il repose sur l'action qu'ils exercent l'un sur l'autre, en présence de l'eau et d'un excès d'acide. En effet, il se produit dans ce cas du sulfate de peroxyde de fer et de l'acide chlorhydrique d'après l'équation :

$$2FeO,SO^3 + 2SO^3 + HO + Cl = Fe^2O^3,3SO^3 + ClH.$$

Ainsi 2 équivalents de sulfate de protoxyde de fer cristallisé, ou 3475 correspondent à un équivalent de chlore qui est représenté par 443,20. 3^{gr},924 de sulfate de protoxyde de fer cristallisé passent au maximum sous l'influence de 0^{gr},5 de chlore.

On prépare la dissolution normale de sulfate de protoxyde de fer, en dissolvant 3^{gr},924 de ce sel bien pur dans 200 centimètres cubes d'eau distillée et en acidulant la liqueur avec de l'acide chlorhydrique pur. D'un autre côté, on dissout 5 grammes de chlorure de chaux dans 20 centimètres cubes d'eau. On en remplit une burette jusqu'au degré 0 et l'on verse cette dissolution goutte à goutte dans celle de sulfate de protoxyde de fer qu'on agite fortement. On continue à en ajouter jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus précipitée en bleu par le cyanoferride de potassium. Pour saisir le moment où la transformation du sel ferreux est complète, on dépose de temps en temps sur une plaque en porcelaine une goutte de cyanoferride de potassium à laquelle on ajoute une autre goutte du mélange de chlorure de chaux et de sel de fer. Aussitôt qu'il ne se forme

plus de précipité bleu on lit sur la burette le nombre de degrés que l'on a employés, et qui correspond à 0gr,5 de chlore. Pour connaître le volume de chlore contenu dans le chlorure de chaux pesé ou dans les 20 centimètres cubes de la solution qui correspondait, comme on sait, à 200 divisions de la burette, on établira les proportions suivantes, en supposant qu'on ait employé 85 de la liqueur chlorurée :

1° 85 : 0,5 :: 200 : x ... x = 1gr,17 de chlore.

2° 5gr de chlorure de chaux : 1gr,17 :: 100 : x ... x = 23,40 de chlore p. 100.

Ce procédé est exact, lorsque le sulfate de protoxyde de fer est pur et sec, mais comme il se décompose facilement au contact de l'air, nous donnons la préférence à l'acide arsénieux, qui se conserve parfaitement et qui fournit d'ailleurs des indications très-nettes.

§ 6. Dosage du chlore par l'hyposulfite de soude.

MM. Fordos et Gélis ont proposé de substituer, dans les essais chlorométriques, à l'acide arsénieux, une liqueur normale d'hyposulfite de soude. Ils s'appuient, d'une part, sur le danger auquel on s'expose en laissant dans les ateliers un poison aussi redoutable que l'acide arsénieux, et, d'une autre part, sur ce que les hypochlorites se transforment partiellement en chlorites sous l'influence de la lumière diffuse, et n'agissent plus alors sur l'acide arsénieux, tandis qu'ils décomposent encore l'hyposulfite de soude et l'indigo.

Ce procédé est basé sur l'action que les hypochlorites exercent sur l'hyposulfite de soude : 0gr,1 de ce sel absorbe 0,114 de chlore, et se change en sulfate de soude.

Pour préparer la liqueur normale d'hyposulfite de soude, on dissout 2gr,77 de ce sel dans une quantité d'eau suffi-

sante pour former un litre de liqueur. Cette solution, entièrement comparable à la dissolution arsénieuse de Gay-Lussac, détruit exactement son volume de chlore. Le mode opératoire est le même que celui qui a été décrit avec tant de soin par ce célèbre chimiste. Cependant la nature du réactif employé exige quelques modifications. Ainsi on doit ajouter 100 parties d'eau aux 10 centimètres cubes de liqueur normale d'hyposulfite de soude, aciduler légèrement le mélange et le colorer avec quelques gouttes d'indigo. Si l'on y verse ensuite la dissolution de chlorure décolorant, la couleur bleue n'est détruite que lorsque la conversion de l'hyposulfite de soude en sulfate est opérée.

La réaction des hypochlorites sur l'hyposulfite de soude n'étant complète qu'en présence d'une liqueur légèrement acide, MM. Fordos et Gélis recommandent d'aciduler la solution. Mais l'addition d'un acide peut déterminer le dépôt d'une partie du soufre et devenir une cause d'erreur. Nous ajouterons encore que ce procédé ne donne de résultats exacts qu'à la condition de titrer la liqueur d'épreuve toutes les fois qu'on a une analyse à faire. C'est là un inconvénient grave pour les arts industriels. La dissolution d'acide arsénieux se conserve, au contraire, très longtemps dans des flacons bien bouchés. La transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique ne s'opère que très lentement, encore faut-il le contact de l'air et de la lumière.

§ 7. Dosage du chlore par l'ammoniaque.

MM. Henry et Plisson ont imaginé un chloromètre qui est basé sur la propriété que possède le chlore de réagir sur l'ammoniaque, de manière à produire de l'azote dont le volume donne par le calcul celui du chlore.

$$4AzH^3 + 3Cl = 3AzH^3,HCl + Az.$$

Ainsi 3 équivalents de chlore correspondent à 1 équivalent d'azote.

Le chloromètre de MM. Henry et Plisson se compose d'un ballon *a* (fig. 67) de 300 à 400 centimètres cubes auquel on adapte un bon bouchon portant d'un côté un entonnoir à robinet en verre *c* et de l'autre un petit tube recourbé propre à recueillir les gaz *b*. Les produits gazeux sont recueillis dans le tube *d* d'environ 80 centimètres de longueur et gradué en centimètres cubes. On maintient ce tube verticalement, à l'aide du support *f*.

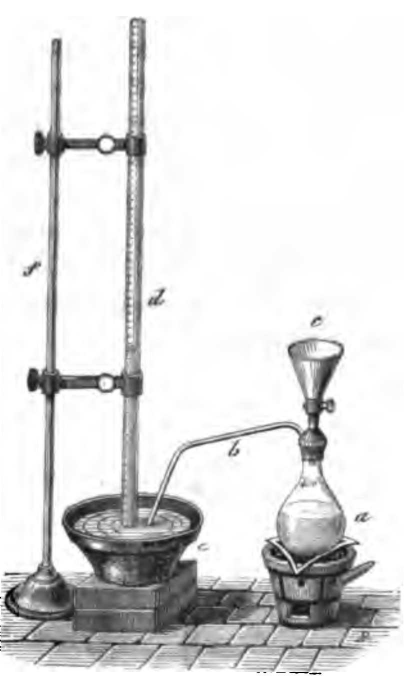


Fig. 67.

Pour faire un essai chlorométrique par ce procédé, on prend la capacité de l'appareil et on y introduit 10 grammes de chlorure décolorant dissous dans 250 centimètres cubes d'eau distillée et environ 1 décilitre d'ammoniaque étendue de son volume d'eau. On chauffe alors graduellement le ballon et l'on recueille les gaz dans de l'eau alcaline; lorsque le dégagement a cessé, on remplit l'appareil d'eau par l'entonnoir afin de chasser tout le gaz qui est formé d'air et d'azote. On trouvera le volume d'azote en retranchant celui de l'air contenu dans l'appareil du mélange gazeux recueilli dans le tube gradué. Le volume de l'azote

permettra de déduire le poids du chlore et par conséquent le titre du chlorure décolorant.

Ce procédé fournit des résultats satisfaisants et peut être employé dans quelques cas. Mais il exige l'habitude des manipulations chimiques et il n'est pas, par conséquent, à la portée des industriels.

Lorsqu'on veut doser le chlore gazeux on le fait passer à travers une dissolution d'ammoniaque étendue d'eau dans un appareil (fig. 68) composé du ballon *a*, d'où se dégage le chlore, et des ballons *b* et *c* contenant de l'ammoniaque destinée à absorber le chlore. On adapte au ballon *c* un tube droit terminé par un entonnoir fermé par du coton imbibé d'ammoniaque, afin d'absorber le gaz qui pourrait s'échapper. L'extrémité inférieure de ce tube plonge à peine dans l'ammoniaque.

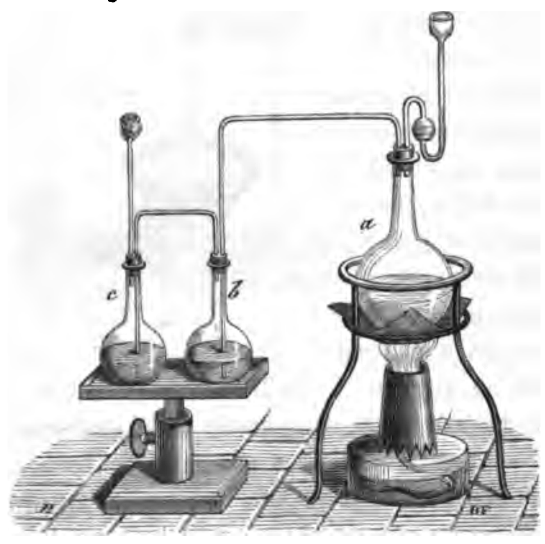


Fig. 68.

L'opération étant terminée, on verse par le tube en S adapté au ballon *a* une dissolution de bicarbonate de po-

tasse, pour chasser tout le chlore qui pourrait encore rester dans l'appareil. Le chlorhydrate d'ammoniaque que l'on trouve dans la liqueur peut être dosé ensuite, soit par les procédés ordinaires, soit par la méthode des volumes.

ARTICLE III. — ANALYSE VOLUMÉTRIQUE DU CHLORE, DE L'IODE, DU BROME ET DE LEURS COMBINAISONS.

Tous les chimistes savent que le chlore, le brome et l'iode et leurs composés présentent entre eux des analogies tellement étroites qu'on ne connaît encore aucun procédé exact pour les séparer. Ainsi, pour le chlore et le brome particulièrement, la solubilité et l'insolubilité des combinaisons qu'ils forment sont à peu près les mêmes, et il devient par conséquent très difficile d'en opérer la séparation par les précipités insolubles. L'application des nombreuses méthodes par les pesées présente tant de difficultés pratiques que l'analyse d'un mélange de chlore, de brome et même d'iode est sans contredit une des opérations les plus délicates et qui exigent la plus grande habitude des manipulations chimiques. Nous exposerons les principaux procédés volumétriques pour l'analyse de ces corps et nous en discuterons en même temps la valeur.

§ 1. Procédé de M. Pisani pour le dosage du chlore, du brome et de l'iode.

M. Pisani a fait connaître dans ces derniers temps une méthode de dosage du chlore, du brome et de l'iode, qui donne d'assez bons résultats.

a. *Dosage du chlore.* — On verse quelques gouttes d'acide azotique pur dans la solution qui contient le chlorure qu'on veut doser, puis on ajoute, à l'aide d'une burette, une liqueur titrée d'azotate d'argent de manière à dépasser de

2 ou 3 milligrammes la quantité d'argent nécessaire pour précipiter le chlore. On filtre ensuite pour séparer le chlorure d'argent, on lave avec soin le précipité et l'on dose l'excédant d'argent employé. On a ainsi par différence celui qui s'est combiné au chlore et, par conséquent, le chlore lui-même. Ce dosage, qui s'effectue au moyen de l'iodure d'amidon, comme on le dira plus loin, permet d'apprécier l'excès d'argent employé à $\frac{1}{10}$ de milligramme près.

La détermination du brome se fait exactement de la même manière.

b. *Dosage de l'iode.* — On peut employer le moyen qu'on vient d'indiquer, ou bien le suivant :

On ajoute à la solution qui contient l'iode quelques gouttes d'iodure d'amidon pour la colorer en bleu, puis on y verse goutte à goutte une solution titrée d'argent jusqu'à ce que l'iodure d'amidon soit décoloré, phénomène qui ne se manifeste que lorsque tout l'iode de l'iodure alcalin est précipité. On lit alors sur la burette le nombre des divisions employées et l'on calcule la quantité correspondante d'iode. Si on emploie une dissolution normale d'iodure d'amidon, on peut calculer la quantité d'iode qu'elle contient et la retrancher de celle que l'expérience a donnée.

c. *Dosage du chlore et du brome.* — Après avoir précipité ces deux corps par une quantité connue d'azotate d'argent ajoutée en léger excès, on filtre, on lave le précipité, on le sèche et on le pèse. On dose ensuite dans la liqueur filtrée, par l'iodure d'amidon, l'excès d'argent employé et l'on a l'argent qui s'est combiné avec le chlore et le brome. On peut ainsi calculer le poids du chlore et du brome contenus dans la solution.

Le dosage du brome et de l'iode s'exécute par le même moyen.

d. *Dosage du chlore et de l'iode.* — On ajoute au mélange

quelques gouttes d'iodure d'amidon, puis on y verse la dissolution titrée d'azotate d'argent de manière à obtenir la décoloration de l'iodure d'amidon. Celui-ci se décolorant avant la précipitation du chlore, la quantité de solution d'argent ajoutée donnera exactement l'iode contenu dans le mélange. Pour doser le chlore on continue à verser de la dissolution titrée d'argent jusqu'à ce qu'il y en ait un léger excès. On filtre, on dose l'excès d'argent employé et l'on a ainsi celui qui s'est combiné avec le chlore. Par le calcul on a la quantité de chlore qui lui correspond ; mais cette réaction n'est pas assez nette.

e. *Dosage du chlore, du brome et de l'iode.* — M. Pisani fait deux parts de la liqueur ; dans l'une il verse un léger excès d'azotate d'argent titré, il filtre, il lave, il pèse le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent et il dose par le moyen ordinaire l'excédant d'argent contenu dans la liqueur filtrée, afin d'avoir l'argent combiné avec les trois métalloïdes.

Dans l'autre portion de la liqueur on précipite l'iode par le nitrate de palladium, on filtre, on se débarrasse du palladium lui-même et il ne reste plus dans la dissolution que le brome et le chlore que l'on dose comme nous l'avons dit précédemment. On connaît l'iode par la différence entre le poids de l'argent combiné avec le chlore, le brome et l'iode et celui de l'argent combiné avec le chlore et le brome seulement. L'application de ce procédé présente quelques difficultés pour le dosage du mélange de chore, de brome et d'iode.

§ 2. Procédé de M. Levol pour le dosage du chlore.

Le procédé de M. Levol est basé sur la décomposition qu'éprouvent les sels d'argent, quand on les met en contact avec les chlorures alcalins. En effet, si l'on verse sur un

précipité de phosphate d'argent une solution de chlorure de sodium, il se formera du chlorure d'argent et un phosphate alcalin. Par conséquent, si l'on ajoute de l'azotate d'argent à un mélange de phosphate et de chlorure alcalin, l'azotate d'argent n'agira sur le phosphate que lorsque tout le chlore sera entièrement précipité. Ces faits reposent, comme on le voit, sur la différence de solubilité des deux sels. Le précipité jaune que l'azotate d'argent donne avec le phosphate de soude n'apparaîtra que lorsque tout le chlorure alcalin aura été décomposé.

M. Levol effectue cette analyse par le procédé suivant (1):

On dissout 1 gramme du sel, dans lequel on se propose de doser les chlorures, dans 50 parties d'eau distillée, on y ajoute environ 5 grammes d'une dissolution saturée à froid de phosphate de soude pur, et, si la liqueur est acide, on la sature à l'aide du carbonate de soude pur. On y verse ensuite, au moyen d'une burette graduée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes, une dissolution titrée d'azotate d'argent neutre jusqu'à ce que le précipité se maintienne très légèrement jaune, ce qui arrive lorsque tout le chlore est précipité. Mais pour saisir exactement ce point, il faut avoir l'habitude de ce genre de recherches. Il est utile de faire observer que les premières gouttes d'azotate d'argent produisent un précipité jaune qui disparaît par l'agitation.

M. Levol se sert, pour le dosage du chlore, d'une liqueur renfermant, par centimètre cube, 0gr,0305 d'argent qui représentent 0gr,010 de chlore, ce qui donne 1 gramme pour 100 centimètres cubes. On obtient ainsi immédiatement des résultats en centièmes.

Le procédé de M. Mohr, pour le dosage du chlore, repose, comme celui de M. Levol, sur la conversion des sels d'ar-

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, t. XXXI, 3e sér., p. 101.

gent peu solubles dans l'eau en chlorure d'argent, quand on les met en présence des chlorures alcalins. Le chromate d'argent est celui qui convient le mieux ; en effet, il colore les liqueurs en rouge de sang et permet de saisir le moment où le chlorure alcalin est entièrement détruit.

Pour faire cette expérience, on met dans un vase à précipiter le chlorure alcalin que l'on veut doser, après l'avoir dissous dans l'eau, on y ajoute quelques centimètres cubes d'une dissolution de chromate de potasse neutre et puis une dissolution d'azotate d'argent pur, qu'on verse goutte à goutte jusqu'à ce que la coloration rouge se manifeste. La quantité d'azotate d'argent employé fera connaître la proportion du chlore.

Dans les expériences suivantes dues à M. Mohr les quantités de solution d'argent employées sont dans le même rapport que celles de chlorure de sodium.

Solution de chlorure de sodium.		Solution d'azotate d'argent.	
4,20	centimètres cubes.	4,30	centimètres cubes.
6,70	—	6,80	—
11,00	—	11,10	—
12,00	—	12,10	—
17,65	—	17,75	—
18,20	—	18,30	—
25,85	—	25,95	—
26,00	—	26,10	—

Il résulte de plusieurs essais faits par l'auteur que cette méthode permet de déterminer avec une grande précision les chlorures alcalins.

Il faut éviter d'opérer sur des liqueurs acides qui dissolvent le chromate d'argent et qui, en produisant du bichromate de potasse, communiquent aux liqueurs une teinte rouge.

Suivant M. Mohr, ce procédé est applicable au dosage du

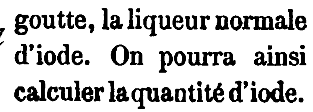
chlore dans l'urine, dans les eaux, dans le nitrate de potasse, dans la potasse et la soude du commerce.

Pour doser le chlore dans les chlorures de baryum, de calcium, de magnésium, de mercure, etc., on les décompose par le carbonate de soude, on y ajoute quelques gouttes de chromate de potasse et on dose le chlore par une dissolution titrée d'argent.

§ 3. Méthode de M. Bunsen.

La méthode générale de M. Bunsen consiste à mettre en liberté une quantité d'iode correspondante à la substance qu'on veut analyser et à doser cet iode au moyen d'une dissolution titrée et étendue d'acide sulfureux.

a. *Dosage de l'iode.* — Pour doser l'iode on dissout un poids connu de matière, contenant environ 1 décigramme d'iode dans 4 ou 5 centimètres cubes de liqueur titrée d'iodure de potassium, puis on y verse peu à peu la dissolution sulfureuse normale, de manière à décolorer la liqueur iodurée brune. On note le nombre de centimètres cubes de liqueur employée et, comme on a ajouté un excès d'acide sulfureux, on détermine la quantité d'iode nécessaire pour détruire cet excès. A cet effet, on ajoute à la liqueur de l'amidon, puis on verse, à l'aide d'une burette, goutte à goutte, la liqueur normale d'iode. On pourra ainsi calculer la quantité d'iode.



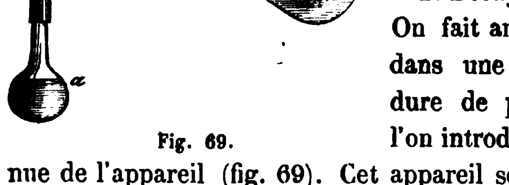


Fig. 69.

b. *Dosage du chlore.*— On fait arriver le chlore dans une solution d'iodure de potassium, que l'on introduit dans la cornue de l'appareil (fig. 69). Cet appareil se compose d'un petit ballon *a*, d'où se dégage le chlore, d'un tube *b* et

d'une cornue *dd*. Le tube de dégagement *b* est adapté au ballon, à l'aide d'un caoutchouc, et reçoit par son extrémité libre une boule à pointe très légère *c*, qui sert de soupape, et qui est destinée à empêcher l'absorption. Le col de la cornue présente un renflement *d'* destiné à recevoir le liquide que le dégagement du gaz peut y faire monter. Dans cette expérience, l'iodure de potassium est décomposé par le chlore qui met en liberté une quantité équivalente d'iode. Ce corps est ensuite dosé par la dissolution titrée d'acide sulfureux, comme précédemment. On trouvera par le calcul la quantité de chlore cherchée dans la substance qu'on a pesée.

c. *Dosage du brome*. — On dose le brome par le procédé qui sert à la détermination du chlore.

d. *Dosage d'un mélange de chlore et d'iode*. — Pour doser un mélange de chlore et d'iode libres ou combinés, on mesure 2 volumes égaux de la liqueur qui les renferme, on précipite l'un des volumes par le chlorure de palladium, on recueille l'iodure de palladium qui se forme et on le calcine. Le poids du palladium donnera celui de l'iode.

On détermine avec le second volume la quantité d'iode qui correspond au chlore et à l'iode contenus dans ce volume de liqueur.

Si l'on a à doser le chlore mêlé avec le brome, on dissout dans la solution d'iodure de potassium un poids connu du mélange et on détermine, comme précédemment, par l'acide sulfureux la quantité d'iode qui a été séparée.

e. *Dosage des chlorites, des hypochlorites et des chlorates*. — Pour les chlorites et les hypochlorites, on ajoute à la solution du sel de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique de manière à rendre la liqueur acide. Il se précipite de l'iode que l'on dose par l'acide sulfureux. 1 équivalent d'acide chloreux met en liberté 4 équivalents

d'iode et 1 équivalent d'acide hypochloreux n'en déplace que 2. La quantité d'iode separée par le chlore donne par le calcul le poids de l'acide chloreux ou de l'acide hypochloreux. M. Bunsen a vérifié cette méthode, qui est propre à l'analyse des chlorures décolorants, en combinant avec la potasse une quantité connue de chlore qu'il retrouvait ensuite par le dosage volumétrique.

Lorsqu'on traite à chaud les chlorates par l'acide chlorhydrique, l'acide chlorique est décomposé; il ne se dégage pas d'oxygène, et plusieurs réactions encore peu connues s'accomplissent dans cette circonstance. Mais, quelle que soit la réaction, il est incontestable qu'en faisant arriver les produits chlorés dans la solution d'iodure de potassium, 6 équivalents d'iode sont mis en liberté par chaque équivalent de chlorate, MO,Cl^5. En dosant l'iode par l'acide sulfureux on en déduit la quantité d'acide chlorique ou de chlorate.

On peut déterminer l'acide iodique et les iodates en les faisant bouillir dans l'appareil de M. Bunsen avec un excès d'acide chlorhydrique fumant, et en recevant le chlore qui se dégage dans une solution d'iodure de potassium. Il se forme 4 équivalents de chlore et la liqueur retient 1 équivalent de chlorure d'iode. L'iode mis en liberté par le chlore est dosé, comme précédemment, par la liqueur sulfureuse et les résultats de l'analyse permettent de calculer la quantité d'acide iodique. Ce procédé s'applique, suivant M. Bunsen, à la détermination des acides manganique, ferrique, vanadique, sélénique, etc.

M. Bunsen a fait connaître un moyen de doser l'iode fondé sur sa transformation en acide iodique et M. Dupré a rendu ce procédé pratique. Il consiste à faire réagir le chlore sur le composé d'iode, en présence du chloroforme ou du sulfure de carbone, qui sont colorés alors en rouge

vif par l'iode. L'iode déplacé par le chlore se dissout d'abord dans le chloroforme ou le sulfure de carbone, mais si la quantité de chlore augmente, il se forme du chlorure d'iode qui, au contact de l'eau, se transforme en acide iodique et en acide chlorhydrique. Ainsi, si l'on ajoute goutte à goutte de l'eau chlorée, dans du sulfure de carbone, à une dissolution d'iodure métallique, le sulfure de carbone se colore en violet, la teinte devient plus foncée par de nouvelles additions de chlore, puis elle diminue graduellement et disparaît tout à coup.

Au lieu d'employer de l'eau chlorée pour doser l'acide, on peut se servir d'une solution d'hypochlorite de soude ou de chaux, qui a l'avantage de conserver son titre beaucoup plus longtemps que l'eau de chlore.

6 équivalents de chlore déplacent et oxydent 1 équivalent d'iode; par conséquent 1 équivalent de chlore correspond à $\frac{1}{6}$ d'équivalent d'iode. On aura donc le poids de l'iode d'après le nombre de centimètres cubes de dissolution employés.

On titre la dissolution de chlore en la mesurant avec une quantité connue d'iode; il est nécessaire d'avoir des dissolutions très faibles. On ajoute à un litre d'eau distillée $1^{gr},308$ d'iodure de potassium pur qui renferment 1 gramme d'iode et l'on verse 10 centimètres cubes de cette dissolution, contenant 1 centigramme d'iode, dans un flacon bouché à l'émeri, de la capacité de 200 à 300 centimètres cubes; on y ajoute le chloroforme, puis peu à peu la solution chlorée, en ayant le soin d'agiter de temps en temps. On continue à verser la dissolutiou de chlore ou d'hypochlorite de soude jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore. On obtient ainsi, par une opération semblable à l'analyse elle-même, le titre de la dissolution chlorée et la quantité d'iode qu'elle représente. Si, par exemple, 10 cen-

timètres cubes d'hypochlorite de soude correspondent à 1 centigramme d'iode, et si l'on a employé 25 centimètres cubes de cette liqueur chlorée, on aura la quantité d'iode par la proportion :

$$10 : 0,01 :: 25 : x \ldots x = 0,025.$$

Cette méthode fournit des résultats d'une grande précision. Il faut cependant éloigner de la solution tous les corps qui pourraient être attaqués par le chlore ou par l'iode. Si la substance à analyser contient des matières organiques, on ajoute de l'eau de chlore jusqu'à ce que la décoloration du chloroforme soit complète, puis de l'iodure de potassium qui, pour 1 équivalent de perchlorure d'iode, ICl^5, met en liberté 6 équivalents d'iode. On dose celui-ci avec la dissolution titrée d'acide sulfureux et l'on divise par 6 la quantité d'iode trouvée.

A cette méthode basée sur l'oxydation de l'iode s'en rattache une autre, dans laquelle ce corps est oxydé par le permanganate de potasse, contenant un léger excès d'acide sulfurique. L'iode est converti en acide iodique et une quantité correspondante de caméléon est ramenée à l'état d'oxyde de manganèse. Pour déterminer l'excès de permanganate de potasse, on se sert d'une dissolution titrée de sel de fer au minimum que l'on verse goutte à goutte, jusqu'à ce que la teinte rouge disparaisse. On ajoute les deux volumes de permanganate de potasse, et l'on en retranche la quantité qui représente le sel de fer au minimum. Le reste donne le volume de permanganate de potasse qui a servi à l'oxydation de l'iode. Ce procédé n'a pas la netteté et la précision du précédent.

§ 4. Méthode de M. Streng.

La détermination du chlore, du brome et de l'iode peut

se faire par la méthode de M. Streng qui est fondée sur l'action du protochlorure d'étain sur le bichromate de potasse, en présence de l'amidon et de l'iodure de patassium. Si le chlore n'est pas combiné, s'il est, par exemple, en dissolution dans l'eau, on en mesure un volume déterminé que l'on mêle avec un volume connu de protochlorure d'étain titré. On ajoute ensuite l'amidon et la solution d'iodure de potassium, et l'on y verse la dissolution titrée de bichromate de potasse, de manière à colorer en bleu la liqueur. Cette méthode ne me paraît pas avoir une précision suffisante.

Le procédé de M. Streng est applicable au dosage de l'iode. Pour cela on en pèse une certaine quantité que l'on dissout dans le protochlure d'étain titré ; on ajoute quelques centimètres cubes de dissolution d'amidon, et l'on verse peu à peu la liqueur titrée de protochlorure d'étain, de manière à décolorer le mélange. On dose ensuite l'excès de ce dernier réactif par le bichromate de potasse.

Le dosage des acides chlorique, iodique et bromique, se fait facilement et avec exactitude, par la méthode de M. Streng.

Pour l'acide chlorique on fait bouillir dans un matras les chlorates avec l'acide chlorhydrique concentré et un excès de protochlorure d'étain : celui-ci se convertit en perchlorure, en se combinant avec le chlore fourni par les chlorates, et, lorsque la décomposition est opérée, on détermine l'excès de protochlorure d'étain avec la liqueur titrée de bichromate de potasse.

On traite les iodates et les bromates comme précédemment. L'acide chlorhydrique fumant les décompose, et il en résulte un équivalent de protochlorure d'iode ou de brome qui reste dans la solution et quatre équivalents de chlore qui réagissent sur le protochlorure d'étain.

On peut doser aussi l'iode, le chlore et le brome libres à l'aide de dissolutions titrées d'iode et d'acide arsénieux ou d'arsénite de soude.

Pour la détermination de l'iode on en pèse une certaine quantité que l'on dissout dans un volume connu de liqueur arsénieuse ; on y ajoute de l'amidon et une quantité suffisante et mesurée d'acide arsénieux pour décolorer le liquide bleu. Lorsque la liqueur est devenue transparente et incolore, on verse goutte à goutte la solution normale d'iode jusqu'à ce que la coloration bleue reparaisse. Connaissant les rapports des deux liqueurs titrées on pourra calculer la quantité d'iode contenue dans la matière soumise à l'analyse.

Le dosage du chlore et du brome peut se faire par ce procédé, qui s'applique du reste difficilement à la détermination des composés d'iode, de chlore et de brome.

§ 5. Procédé de M. Mayer pour le dosage de l'iode.

Ce procédé repose sur les réactions suivantes : si l'on ajoute à un mélange de sulfate de bioxyde de cuivre et de sulfate de protoxyde de fer un iodure alcalin, tout l'iode est précipité à l'état de proto-iodure de cuivre et le sel de fer se peroxyde :

$$2\,(CuO,SO^3) + 2\,(FeO,SO^3) + KI = KO,SO^3 + Fe^2O^3,3SO^3 + Cu^2I.$$

Le proto-iodure de cuivre ainsi obtenu, chauffé avec une solution de potasse caustique, se transforme en iodure de potassium et en protoxyde de cuivre. Le protoxyde de cuivre donne, avec une solution de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique, du bichlorure de cuivre et du protochlorure de fer :

$$Cu^2O + Fe^2Cl^3 + HO + HCl = 2\,(CuCl) + 2\,(FeCl) + 2\,HO.$$

Voici comment on opère : si on veut doser l'iode libre, on le transforme en iodure de zinc ; si c'est un iodure alcalin, on le dissout. Puis on ajoute à la solution un mélange de sulfate de bioxyde de cuivre et de sulfate de protoxyde de fer, on sépare du liquide le proto-iodure de cuivre blanc qui se forme, et l'on traite la liqueur par une solution normale de permanganate de potasse, qui fait connaître la quantité de fer qui s'est peroxydé et par conséquent la proportion correspondante d'iode.

On pourrait encore, suivant M. Mayer, contrôler cette opération, en décomposant le proto-iodure de cuivre bien lavé par une solution titrée de potasse caustique, et, lorsque la réaction est achevée, en déterminant le degré alcalimétrique de la liqueur. On pourrait ainsi calculer la proportion d'acide.

Enfin le protoxyde de cuivre lui-même, obtenu dans l'opération précédente, fournit un moyen d'estimer l'iode et de vérifier les résultats des deux premiers essais. Pour cela on le traite à chaud par un mélange de perchlorure de fer et d'acide chlorhydrique. Le protoxyde de cuivre se change en bioxyde et une partie du perchlorure de fer est ramené à l'état de protochlorure. On trouvera par le permanganate de potasse la quantité de fer au minimum, et par suite celle de bioxyde de cuivre et d'iode.

On prépare la solution des deux sulfates de bioxyde de cuivre et de protoxyde de fer, en les faisant bouillir dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique, et contenant quelques fragments de tournure de cuivre, qui ramène au minimum le peroxyde de fer. Cette liqueur se conserve longtemps sans altération, si on a le soin d'y mettre de la tournure de cuivre.

§ 6. Procédé de M. Figuier pour le dosage du brome.

Si l'on traite par le chlore une dissolution de bromure, celui-ci est décomposé et la liqueur prend une couleur jaune; mais, si on la fait bouillir, elle devient incolore. En répétant cette opération plusieurs fois, une nouvelle addition de chlore ne communique plus de couleur jaune au liquide. Telle est la réaction qui a servi de point de départ au procédé de M. Figuier.

On prépare pour ce mode de dosage une dissolution de $2^{gr},5$ de bromure de sodium, dans 500 centimètres cubes d'eau. Par conséquent une pipette de 100 centimètres cubes de cette liqueur contient 5 décigrammes de bromure de sodium. La détermination du titre de la solution normale de chlore se fait en ajoutant dans un petit ballon de verre, à 100 centimètres cubes de dissolution de bromure de sodium, quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et en y versant, à l'aide de la burette alcalimétrique de Gay-Lussac, une certaine quantité d'eau chlorée. La burette doit être incomplétement fermée avec un bouchon de liége. La liqueur devient jaune, mais en la chauffant pendant quelques minutes, elle se décolore, on la laisse refroidir, et l'on fait une nouvelle addition de chlore ; on chauffe encore, le brome se dégage et le liquide redevient incolore. On parvient ainsi à déterminer approximatèment le volume de la dissolution de chlore nécessaire pour la décomposition du bromure de sodium. On fait un second essai pour avoir exactement le titre de la liqueur normale.

Lorsqu'on veut déterminer le brome dans le liquide soumis à l'analyse, on opère comme précédemment. Si c'est, par exemple, une eau minérale, on la concentre d'abord, puis on l'introduit dans un petit ballon avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et l'on recherche la quan-

tité de chlore nécessaire pour que la solution ne donne plus aucune trace de coloration jaune. On lit sur la burette le nombre de divisions qu'il a fallu employer pour amener ce résultat, et, à l'aide d'une proportion, on trouvera le poids du bromure de sodium, et par conséquent celui du brome ; si le brome existait dans l'eau minérale à l'état de bromure de potassium ou de magnésium, les nombres trouvés permettraient de calculer la quantité de ces composés.

Si les liqueurs à analyser présentaient une réaction alcaline, il faudrait aciduler la liqueur pour qu'une certaine quantité de chlore ne fût pas absorbée par l'alcali.

L'emploi du chlore pour le dosage du brome est un moyen assez sensible. En effet, M. Figuier a observé que si l'on dissout 5 milligrammes de bromure de potassium dans l'eau, la liqueur prend une coloration jaune prononcée par l'action du chlore étendu, mais si, au lieu d'opérer dans l'eau distillée, on agit dans une solution de divers sels, comme les eaux minérales, cette quantité n'est pas facilement appréciée par l'eau de chlore. Il faut 1 centigramme de bromure pour que le liquide se colore en jaune et pour qu'il se décolore par l'ébullition.

La présence des sels de fer et de manganèse dans les eaux minérales serait une complication pour l'emploi de ce mode d'analyse. En effet, ces sels seraient peroxydés par le chlore, et deviendraient ainsi une cause d'erreur. Pour éviter cette influence fâcheuse sur le résultat de l'analyse, on fait évaporer la liqueur jusqu'à siccité et on reprend le résidu par l'eau distillée. On obtient de cette manière la séparation des oxydes métalliques.

Il arrive souvent que les eaux mères des salines sont colorées en jaune, et l'application de ce procédé serait évidemment impossible dans ce cas. M. Figuier conseille de

décolorer le liquide acide par le brome même, et de chasser l'excès de celui-ci par l'ébullition.

Lorsque les eaux minérales contiennent une proportion notable de matières organiques, on évapore l'eau jusqu'à siccité et on chauffe le résidu de manière à détruire la matière organique.

Si la liqueur examinée contenait des iodures, l'analyse offrirait des difficultés sérieuses, mais on peut se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, en précipitant l'iode par un sel de palladium. On détruit ensuite l'excès de ce réactif par un courant d'hydrogène sulfuré, et l'on fait bouillir la liqueur de manière à chasser les dernières traces de ce gaz.

§ 7. Procédé de M. de Luca pour le dosage de l'iode.

On rencontre l'iode tantôt libre, soit à l'état solide, soit à l'état de vapeur, soit dissous dans les liquides, tantôt combiné avec les métaux et les métalloïdes. Sous quelque forme qu'on le trouve on peut le rendre soluble et le transformer en iodure de potassium par la potasse ; il suffit pour cela de faire bouillir, d'évaporer ensuite et de calciner le résidu.

Parmi les nombreux procédés employés par les chimistes pour reconnaître et même pour doser l'iode, celui de M. de Luca est un des plus sensibles. Il consiste à introduire dans un tube fermé par un bout le liquide qui contient l'iode, une goutte de sulfure de carbone ou de chloroforme, et enfin une dissolution très étendue de brome. Le brome décompose les iodures et ne réagit pas sur les chlorures et les bromures. On agite le mélange et l'iode déplacé par le brome se dissout dans le sulfure de carbone, qu'il colore en violet ou en rose. On peut découvrir ainsi l'iode contenu dans un centième de milligramme d'iodure de potassium. Il faut éviter l'emploi d'un excès de brome

et si la solution iodurée est alcaline il faut la neutraliser par l'acide azotique faible.

Pour appliquer ce procédé au dosage de l'iode, on prépare d'abord une solution normale de brome. A cet effet, on dissout 1 gramme de ce corps dans 4 litres d'eau distillée, et l'on ajoute à 40 centimètres cubes de cette dissolution, contenant 10 milligrammes de brome, la quantité d'eau nécessaire pour former un litre. Chaque centimètre cube de cette solution renferme un centième de milligramme de brome.

On emploie dans ce dosage deux pipettes, effilées et graduées pour mesurer l'eau bromée et le sulfure de carbone. Il est nécessaire, en effet, d'agir avec la même quantité de sulfure de carbone pour mieux en apprécier la nuance sous le même volume. Après une première opération on enlève le sulfure de carbone coloré par l'iode, on le remplace par une nouvelle quantité, et on continue ainsi jusqu'au moment où il cesse de se colorer.

La quantité de brome employée donne par le calcul le poids de l'iode mis en liberté. La solution normale de brome doit être ajoutée par gouttes.

On peut doser l'iode par une solution titrée de chlorure de palladium. Lorsque la liqueur est étendue et chauffée à 100 degrés, l'iodure de palladium se dépose, sous la forme de flocons noirs caillebottés. Le liquide qui surnage est limpide et incolore ; lorsqu'il ne contient plus d'iodure, il ne se trouble plus par le chlorure de palladium.

Le procédé de M. Rabourdin pour le dosage de l'iode à l'aide du chloroforme dans les substances organiques et particulièrement dans l'huile de foie de morue, se rattache à celui de M. de Luca.

Pour faire cette recherche on ajoute à 50 grammes d'huile de foie de morue, 5 grammes de potasse caustique

en solution dans 15 grammes d'eau distillée, et l'on chauffe pour détruire complétement la matière organique. Le résidu provenant de la combustion est lessivé avec de l'eau distillée, et après avoir filtré, on y ajoute 10 gouttes d'acide azotique, 1 ou 2 grammes d'acide sulfurique concentré, et 4 grammes de chloroforme. Par le repos, le chloroforme se sépare coloré en violet.

Cette première opération étant terminée, on prépare une liqueur titrée contenant 1 centigramme d'iodure de potassium pour 100 centimètres cubes de cette dissolution, qui représentent 1 milligramme d'iodure, quelques gouttes d'acide azotique, 1 ou 2 grammes d'acide sulfurique et 4 grammes de chloroforme, et par l'agitation on obtient une coloration que l'on compare à la nuance donnée par l'huile de foie de morue : on est ordinairement obligé d'ajouter 1, 2 ou 3 grammes de liqueur titrée pour que la teinte ait la même intensité.

M. Rabourdin a essayé l'huile de foie de morue brune, blonde et blanche du commerce, et, pour obtenir une coloration d'intensité égale à celle qui est donnée par 50 grammes d'huile, il a employé, en moyenne, 14 grammes de liqueur titrée contenant $0^{gr},0014$ d'iodure de potassium. Ces huiles renfermeraient donc 1 milligramme d'iodure pour 50 grammes.

M. Rabourdin fait remarquer que le chloroforme, en dissolvant une petite quantité d'iode, prend une belle couleur violette, mais qu'on n'obtient plus qu'une teinte vineuse, s'il contient de l'éther sulfurique.

§ 8. Iodure de potassium du commerce.

L'usage si général de l'iodure de potassium et son prix élevé ont amené à le falsifier avec divers sels, tels que le carbonate et le sulfate de potasse, le chlorure de potas-

sium, etc.; on pourrait par l'une des méthodes précédentes déterminer la quantité d'iode, et par conséquent la pureté de l'iodure de potassium, mais le procédé de M. Berthet me paraît propre à obtenir plus facilement ce résultat.

Ce moyen est fondé sur la réaction si nette de l'iodure de potassium sur l'iodate de soude et sur les iodates alcalins en général, en présence d'un acide. On sait, en effet, que l'iode des deux sels se sépare et que le potassium se combine avec l'oxygène de l'acide iodique :

$$IO^5,NaO + 5IK + 6SO^3 = SO^3,NaO + 5SO^3KO + 6I.$$

Lorsqu'on verse dans l'iodure de potassium quelques gouttes d'une solution d'iodate de soude acidulée par l'acide sulfurique, il se forme immédiatement un précipité qui se redissout par l'agitation et qui colore la liqueur ; de nouvelles additions d'iodate déterminent le même précipité qui se redissout encore et qui colore de plus en plus le liquide qui reste cependant limpide. Mais il arrive un moment où une goutte d'iodate donne un faible louche qui ne disparaît plus par l'agitation, et si l'on continue à verser la solution d'iodate, le trouble augmente, la liqueur devient noirâtre, et il est par conséquent impossible d'apercevoir si la réaction est terminée.

Pour savoir s'il reste encore de l'iodure non décomposé, on opère la précipitation dans un ballon et l'on fait bouillir pendant quelques minutes pour volatiliser l'iode libre. La liqueur devient incolore et, en ajoutant goutte à goutte la solution d'iodate de soude, on obtient une liqueur qui ne se colore plus, après avoir chassé l'iode mis en liberté. La solution ne contient plus alors que du sulfate de potasse et de soude.

M. Berthet a reconnu que pour déterminer le trouble de la solution d'iodure de potassium, il faut pour 100 parties

de ce sel 11,55 d'iodate de soude, et 23,87 pour obtenir une décoloration complète.

Dans la première partie de l'opération l'iode se redissout dans l'iodure de potassium non décomposé, mais lorsque la quantité d'iode libre devient trop considérable pour que l'iodure puisse le dissoudre, il se précipite et trouble la liqueur.

La liqueur normale d'iodate de soude se prépare en dissolvant 4gr,780 d'iodate de soude pur dans 1 litre d'eau acidulée par 15 grammes d'acide sulfurique. 50 centimètres cubes de cette solution ou 100 divisions de la burette alcalimétrique détruisent 100 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium contenant 5 grammes de ce sel pour 500 centimètres cubes de dissolution. Ainsi, une pipette de 100 centimètres cubes contient 1 gramme d'iodure de potassium et exige 100 divisions de liqueur titrée. Il en résulte que le nombre des divisions que l'on aura employées donnera la quantité en centièmes d'iodure de potassium réel et de matières étrangères. Ainsi, s'il n'a fallu que 95 divisions d'iodate de soude, cela indique que l'iodure de potassium contient 5 pour 100 de matières étrangères et 95 pour 100 d'iodure de potassium. Chaque division de la burette représente donc 1 centigramme d'iodure de potassium.

Pour examiner l'iodure de potassium du commerce, on en pèse 5 grammes, que l'on dissout dans une éprouvette graduée de 500 centimètres cubes (fig. 70), on prend, à l'aide d'une pipette (fig. 71), 100 centimètres cubes de dissolution que l'on introduit dans un petit ballon. On remplit, d'un autre côté, une burette alcalimétrique (fig. 72) avec la liqueur normale que l'on verse goutte à goutte dans le ballon; on agite pour redissoudre le précipité et, lorsqu'on aperçoit un trouble, on note le nombre de divisions employées. On peut ajouter alors sans crainte à la solution un

volume de liqueur titrée égal à celui qu'on a déjà versé ; on agite et l'on fait bouillir, pendant quelques minutes, pour expulser l'iode et pour rendre le liquide incolore. On verse

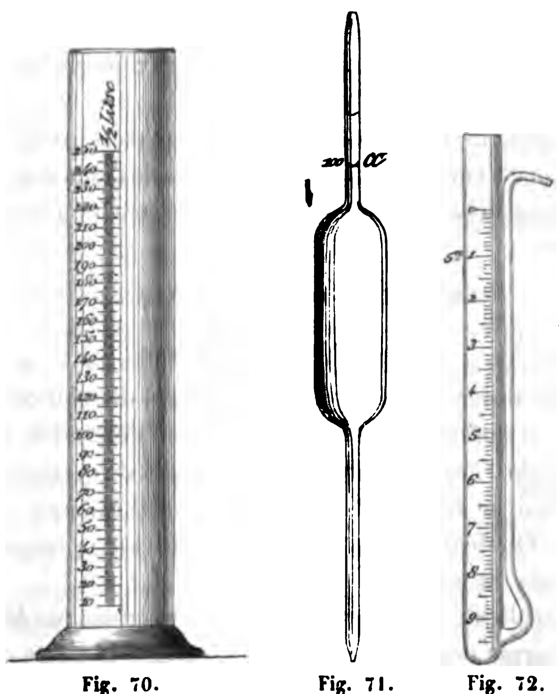


Fig. 70. Fig. 71. Fig. 72.

avec précaution goutte à goutte l'iodate de soude jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore. Il faut avoir le soin de chauffer après chaque addition de dissolution normale. La dernière goutte doit être retranchée du volume employé.

Suivant M. Berthet, l'iodure de potassium du commerce contient une proportion notable de corps étrangers. Parmi les échantillons qu'il a examinés, quelques-uns, quoique bien cristallisés, ne renfermaient que 90 pour 100 d'iodure réel.

Les résultats de l'analyse ne sont pas troublés par la présence des sulfates, des chlorures et des bromures. Seulement le bromure de potassium communique à la liqueur une teinte jaune très faible. Si l'iodure de potassium contenait un composé sulfuré, les premières gouttes d'iodate produiraient un trouble d'un blanc laiteux, insoluble, formé de soufre.

Ce procédé fournit des résultats très exacts; nous ferons seulement remarquer que la préparation de l'iodate de soude est assez délicate et qu'il contient souvent de l'iodure de sodium.

ARTICLE IV. — COMBINAISONS DU CYANOGÈNE.

§ 1. Acide cyanhydrique.

Pour doser l'acide cyanhydrique en dissolution dans l'eau, il suffit d'en prendre un volume déterminé et d'y verser de l'azotate d'argent; le précipité de cyanure d'argent qui se forme est recueilli sur un filtre, puis lavé et séché. On déduit ensuite la quantité d'acide cyanhydrique du poids du précipité.

L'excellente méthode volumétrique imaginée par M. Liebig fournit des résultats aussi exacts que la pesée et doit être, par conséquent, préférée. Elle consiste à doser l'acide cyanhydrique par une dissolution titrée d'azotate d'argent. On sature d'abord par la potasse la liqueur qui contient cet acide, puis on y verse goutte à goutte la solution d'azotate d'argent jusqu'à ce que tout le cyanure de potassium soit décomposé. Si l'on connaît le titre de la dissolution d'argent, il devient facile de déterminer la proportion d'acide cyanhydrique.

On prépare la liqueur titrée en dissolvant $6^{gr},3$ d'azotate d'argent fondu dans une quantité d'eau suffisante pour faire un volume de 1000^{cc}, qui correspondent à 2 grammes

d'acide cyanhydrique ; 1 centimètre cube de cette liqueur représente donc $0^{gr},002$ d'acide.

Les premières gouttes de solution d'azotate d'argent produisent un précipité blanc de cyanure d'argent qui ne tarde pas à disparaître par l'agitation ; mais de nouvelles additions d'azotate d'argent donnent un précipité qui ne se dissout pas entièrement et rend le liquide trouble. Une goutte de liqueur titrée suffit alors pour détruire le cyanure de potassium combiné avec le cyanure d'argent. On doit continuer à ajouter la dissolution d'argent jusqu'à ce que le précipité ne disparaisse plus par l'agitation.

Ce procédé permet de doser rapidement l'acide cyanhydrique médicinal et la quantité d'acide cyanhydrique contenu dans l'eau de laurier-cerise ou d'amandes amères.

§ 2. Cyanure de potassium du commerce.

Le cyanure de potassium, à peine connu il y a quelques années, est devenu un produit commercial important après la découverte des procédés de dorure et d'argenture de M. Elkington. Mais ce composé est toujours très impur ; on y introduit souvent des corps étrangers et il peut d'ailleurs être altéré par un grand nombre de produits, qui se forment pendant sa préparation et même après, s'il n'est pas convenablement desséché.

On comprend qu'il est difficile de rendre régulières avec de pareils produits les opérations si délicates du galvanisme.

Il est donc important d'avoir un procédé rapide et suffisamment exact pour reconnaître la valeur du cyanure de potassium du commerce. Parmi les nombreux réactifs qu'on peut employer dans ce cas, l'iode est le plus convenable, suivant MM. Fordos et Gélis.

Lorsqu'on verse une dissolution d'iode dans le cyanure

de potassium, elle se décolore, et si l'on prend des poids connus des deux corps, on constate que 814 ou 1 équivalent de cyanure de potassium absorbent 3172 ou 2 équivalents d'iode.

Dans cette réaction, qui est instantanée et très nette, il se forme 1 équivalent d'iodure de potassium et 1 équivalent d'iodure de cyanogène :

$$CyK + 2I = IK + ICy.$$

Pour contrôler ce procédé, MM. Fordos et Gélis ont opéré sur des mélanges de cyanure de potassium et des diverses substances qu'on trouve dans les cyanures du commerce ou qu'on pourrait y introduire, et ils ont reconnu que l'iode donne dans tous les cas de bons résultats.

On prépare la liqueur normale d'iode, en dissolvant 40 grammes de ce corps dans 1 litre d'alcool à 85 degrés centésimaux, et, comme l'iode est rarement pur, il est nécessaire de la titrer. Il suffit pour cela de déterminer combien 1 gramme d'hyposulfite de soude pur absorbe de divisions de cette liqueur. Ce volume contient 0gr,51 d'iode.

Lorsqu'on veut faire l'essai du cyanure de potassium, on en dissout 5 grammes dans $\frac{1}{2}$ litre d'eau distillée ; puis, au moyen d'une pipette, on prend 50 centimètres cubes de cette dissolution, contenant 0gr,5 de cyanure, que l'on verse dans un ballon de 2 litres. On y ajoute ensuite 1 litre d'eau et 1 décilitre d'eau de Seltz.

L'acide carbonique de l'eau de Seltz transforme la potasse et la soude, ainsi que leurs carbonates, en bicarbonates qui n'absorbent pas l'iode.

Après avoir préparé ainsi l'échantillon de cyanure de potassium, on place le ballon sur un rond au-dessus d'une feuille de papier blanc, on y verse la liqueur, à l'aide d'une burette alcalimétrique divisée en 100 demi-centimètres

cubes et l'on agite le ballon ; le liquide reste d'abord incolore, et aussitôt qu'il prend la teinte jaune de l'iodure ioduré de potassium, on s'arrête et on lit sur la burette le volume de liqueur d'iode employé. On aura facilement la richesse du cyanure essayé par une simple proportion.

Supposons que 36 demi-centimètres cubes de liqueur normale d'iode correspondent à 1 gramme d'hyposulfite de soude ; on sait, d'après ce que nous avons rapporté plus haut, qu'ils contiennent $0^{gr},51$ d'iode. Si 50 centimètres cubes de dissolution de cyanure, contenant $0^{gr},5$ de ce sel, absorbent, par exemple, 130 demi-centimètres cubes de liqueur normale, on trouvera la quantité d'iode employée par la proportion :

$$36 : 0,51 :: 130 : x \ldots x = 1,84 \text{ d'iode.}$$

1 gramme de cyanure de potassium aurait absorbé 3,68 d'iode.

On trouvera la quantité de cyanure qui correspond à $3^{gr},68$ d'iode par une seconde proportion :

$$3,172 : 814 :: 3,68 : x \ldots x = 0,9443 \text{ ou } 94,43 \text{ p. } 100.$$

MM. Fordos et Gélis ont dressé, du reste, la table suivante, qui fait connaître les quantités d'iode qui correspondent à chacun des degrés.

Table indiquant les quantités d'iode qui correspondent à chacun des degrés.

QUANTITÉ d'iode absorbée (Grammes).	DEGRÉS.	QUANTITÉ d'iode absorbée (Grammes).	DEGRÉS.	QUANTITÉ d'iode absorbée (Grammes).	DEGRÉS.	QUANTITÉ d'iode absorbée (Grammes).	DEGRÉS.
3,896	100	2,922	75	1,948	50	0,974	25
3,857	99	2,883	74	1,909	49	0,935	24
3,818	98	2,844	73	1,870	48	0,896	23
3,779	97	2,805	72	1,831	47	0,857	22
3,740	96	2,766	71	1,792	46	0,818	21
3,701	95	2,727	70	1,758	45	0,779	20
3,662	94	2,688	69	1,714	44	0,740	19
3,624	93	2,649	68	1,675	43	0,701	18
3,585	92	2,610	67	1,636	42	0,662	17
3,546	91	2,571	66	1,597	41	0,623	16
3,507	90	2,532	65	1,558	40	0,584	15
3,468	89	2,493	64	1,519	39	0,545	14
3,429	88	2,454	63	1,480	38	0,506	13
3,390	87	2,416	62	1,441	37	0,467	12
3,351	86	2,377	61	1,402	36	0,428	11
3,312	85	2,338	60	1,363	35	0,389	10
3,273	84	2,299	59	1,324	34	0,350	9
3,234	83	2,260	58	1,285	33	0,311	8
3,195	82	2,221	57	1,246	32	0,272	7
3,156	81	2,182	56	1,208	31	0,233	6
3,117	80	2,143	55	1,169	30	0,194	5
3,078	79	2,104	54	1,130	29	0,155	4
3,039	78	2,065	53	1,091	28	0,116	3
3,000	77	2,026	52	1,052	27	0,077	2
2,961	76	1,987	51	1,013	26	0,038	1

On observe quelquefois, dans le dosage du cyanure de potassium, que la liqueur colorée se trouble par un excès d'iode ; ce caractère est l'indice de la présence d'un sulfure alcalin dans le cyanure. Il faudra, dans ce cas, éliminer le sulfure en ajoutant à 5 grammes de cyanure à essayer, dissous dans l'eau quelques gouttes d'une dissolution de sulfate de zinc. Le sulfure de zinc se précipite et le cyanure de potassium en excès retient le cyanure de zinc. On filtre, on lave et on complète le volume d'un litre. Le reste de

l'opération se fait comme nous l'avons dit plus haut.

MM. Fordos et Gélis ont reconnu, à l'aide de ce procédé, que les cyanures que l'on vend dans le commerce sous la forme d'une masse fondue ne renferment en moyenne que 55 pour 100 de cyanure réel.

Ce procédé très simple et très rapide permet d'apprécier avec exactitude la valeur du cyanure de potassium; il est d'autant plus important de l'employer que les caractères physiques de ce composé ne fournissent aucune indication utile.

§ 3. Cyanoferrure de potassium.

La fabrication du bleu de Prusse et la dorure galvanique consomment des quantités considérables de cyanoferrure de potassium, et les besoins de la teinture tendent à augmenter encore cette consommation. Un mode de dosage exact et facile de ce composé serait donc extrêmement utile.

Quelques chimistes déterminent le cyanoferrure de potassium par une dissolution normale de permanganate de potasse. On dissout 1 gramme de cyanoferrure dans 1000 centimètres cubes d'eau distillée acidulée par l'acide chlorhydrique et on introduit la dissolution dans un ballon de verre. Puis on verse, à l'aide d'une burette, la solution de permanganate de potasse, en agitant souvent. La couleur rouge de ce réactif disparaît et le cyanoferride de potassium formé communique au liquide une teinte vert jaunâtre. Par de nouvelles additions de caméléon la solution prend une coloration grisâtre, qui permet cependant de distinguer la couleur rouge du permanganate de potasse.

Le cyanoferrure de potassium se comporte dans cette réaction comme un sel de fer au minimum. Le chlore produit par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide permanganique, se combine avec 1 équivalent de potassium

et déplace 1 équivalent de cyanogène qui forme avec 2 équivalents de protocyanure de fer, Fe^2Cy^2, et, par suite, du cyanoferride de potassium, comme l'indique la formule suivante :

$$2(FeCy,2KCy,3HO) + Cl = (Fe^2Cy^3,3KCy) + KCl + 6HO.$$

Les résultats fournis par ce procédé présentent un peu d'incertitude ; le trouble produit par l'acide chlorhydrique empêche de bien saisir le moment où le cyanoferrure est complétement changé en cyanure rouge.

On peut, du reste, en essayant de temps en temps une goutte de liqueur avec le perchlorure de fer, s'assurer que tout le cyanoferrure est converti en cyanoferride.

Le nombre de centimètres cubes de permanganate de potasse titré, nécessaire pour produire la coloration rouge dans le cyanoferrure de potassium essayé, fera connaître la richesse de celui-ci. Supposons, en effet, qu'on ait employé 50 centimètres cubes de caméléon pour un poids connu de cyanoferrure de potassium pur et 45 seulement pour celui qu'on a essayé, on trouvera la quantité en centièmes de cyanoferrure réel par la proportion :

$$x = \frac{45 \times 100}{50} = 90 \text{ p. } 100.$$

§ 4. Cyanoferride de potassium.

On peut doser le cyanoferride de potassium par la méthode de M. Bunsen au moyen de l'iodure de potassium, de l'acide sulfureux et de l'iode. En ajoutant au mélange de l'acide chlorhydrique, il se forme de l'acide cyanoferrhydrique, et de l'iode est mis en liberté. Nous avons vu comment on prépare les liqueurs titrées nécessaires pour l'application de cette méthode et comment on opère.

Un autre procédé plus généralement employé consiste à

réduire le cyanoferride de potassium par le sulfate de protoxyde de fer, et à titrer par le caméléon le cyanoferrure qui s'est formé. On ajoute au cyanoferride un excès de potasse caustique, on fait bouillir et l'on y verse le sulfate de protoxyde de fer. Lorsque la réduction est opérée, on filtre et l'on titre par le permanganate de potasse.

Le protoxyde de plomb est également employé pour ramener à l'état de cyanure jaune le cyanure rouge. Il se forme du bioxyde de plomb que l'on sépare du sel par la filtration. Le cyanoferrure de potassium doit être mêlé avec un excès de potasse caustique; on fait bouillir et, lorsque la solution est décolorée, c'est-à-dire que le cyanure rouge est réduit, on filtre et l'on détermine la proportion de cyanoferrure au moyen du permanganate de potasse, après avoir acidulé la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique.

CHAPITRE VIII.

SULFHYDROMÉTRIE.

Les méthodes analytiques employées autrefois par les chimistes pour le dosage du soufre contenu dans les eaux minérales, consistaient généralement à précipiter ce corps par l'acide arsénieux ou par les sels métalliques, tels que ceux de plomb, de cuivre ou d'argent, ou bien encore à transformer les sulfures alcalins en sulfates, et à doser ensuite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Mais qui ne sait que ces procédés longs et difficiles ne donnent que des résultats inexacts? Il suffira, pour s'en convaincre, de comparer entre elles les analyses des chimistes les plus compétents.

Dupasquier a substitué aux dissolutions métalliques l'iode qui décèle la moindre trace de principe sulfureux et

qui fournit aussi des résultats parfaitement exacts, lorsqu'on prend les précautions que nous indiquerons plus loin. Il décompose, en effet, très rapidement l'acide sulfhydrique et les sulfures, en précipite le soufre, et forme de l'acide iodhydrique et des iodures.

Lorsqu'on verse dans une eau minérale sulfureuse une dissolution de plomb ou d'argent, le précipité noirâtre qui se forme est quelquefois tellement faible qu'il se trouve masqué par les sels insolubles qui se produisent en même temps. Aussi, ce précipité, au lieu d'être brun, paraît blanc. Dans ce cas il serait donc non-seulement impossible de doser le soufre mais même de le reconnaître. L'iode n'offre pas les mêmes inconvénients.

La méthode de Dupasquier repose sur la propriété qu'a l'iode, ajouté à un mélange d'eau sulfureuse et d'amidon, de décomposer d'abord le principe sulfureux et de ne se combiner avec l'amidon que lorsque tout le composé sulfureux est détruit. Ainsi, la couleur bleue due à l'iodure d'amidon n'apparaîtra qu'après la destruction complète de l'acide sulfhydrique ou du sulfure métallique. Il suffira donc, pour déterminer la quantité de soufre, d'employer une solution d'iode titrée et de bien saisir le moment où la liqueur se colore en bleu. La quantité d'iode employée fera connaître la proportion de soufre.

Pour constater la présence du soufre dans les eaux minérales, on ajoute à 1 litre de l'eau qu'on veut essayer quelques centimètres cubes d'eau amidonnée récemment préparée, puis de la teinture d'iode goutte à goutte jusqu'à ce que le liquide devienne bleu. S'il a fallu ajouter 3 ou 4 gouttes ou une quantité plus grande de teinture d'iode pour produire ce phénomène, on pourra affirmer que l'eau minérale contient du soufre.

Comme vérification, on répétera la même expérience sur

plusieurs litres d'eau sulfureuse et l'on s'assurera que la couleur bleue disparaît en présence d'un excès de la même eau.

Lorsque l'eau minérale ne contient que des traces de soufre, il est utile de faire comparativement la même expérience avec de l'eau commune.

ARTICLE PREMIER. — INSTRUMENTS ET RÉACTIFS NÉCESSAIRES POUR LA SULFHYDROMÉTRIE.

Les instruments et les réactifs nécessaires au dosage du soufre sont le sulfhydromètre, un flacon pour la teinture d'iode, divers petits flacons contenant chacun 2 grammes d'iode, un vase en verre d'un quart de litre, une capsule en porcelaine, de l'alcool et de l'amidon.

Sulfhydromètre (fig. 73). — Dupasquier a donné le nom de sulfhydromètre à un tube de verre gradué destiné à mesurer la teinture d'iode; ce tube a un diamètre intérieur de 3 ou 4 millimètres, est effilé à l'une de ses extrémités et un peu évasé, au contraire, à l'autre extrémité. Il a de 25 à 30 centimètres de longueur.

Fig. 73.

Ce tube est divisé, par les moyens que nous avons fait connaître, en degrés d'un demi-centimètre cube et en dixièmes de degré. Ainsi, la capacité d'un tube divisé en 30 degrés, par exemple, est de 15 centimètres cubes. Dupasquier a recommandé de ne donner à ce tube qu'une échelle de 15 degrés, afin de rendre plus faciles la graduation et la lecture des dixièmes de degré. Il est regrettable qu'il ne se soit pas servi de la burette divisée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes, qui est généralement employée et qui est bien plus com-

mode que le sulfhydromètre. En effet, si l'ouverture de cet instrument n'est pas capillaire, il devient difficile de ne pas laisser tomber dans l'eau minérale un excès de liqueur titrée ; d'un autre côté, si le tube capillaire est trop étroit, il s'obstrue souvent et rend trop lent l'écoulement de la teinture. Ajoutons que l'aspiration de ce liquide présente quelque danger pour les personnes qui n'ont pas l'habitude de ce genre d'opérations, et enfin que, lorsqu'on a plusieurs expériences à faire, l'épiderme du doigt est attaqué par l'iode.

Flacon pour la teinture d'iode (fig. 74). — Ce flacon sert à préparer la teinture d'iode. Le trait circulaire que l'on voit près du col indique le point où doit affleurer l'alcool pour la préparation de 100 centimètres cubes de teinture.



Fig. 74.

On prépare la teinture d'iode en dissolvant 2 grammes d'iode pur et sec dans 100 centimètres cubes d'alcool à 85 ou 90 degrés centésimaux. A cet effet, on introduit l'iode dans le flacon et l'on y ajoute de l'alcool jusqu'au trait circulaire. La teinture d'iode ainsi préparée contient 1 centigramme d'iode pour chaque degré du sulfhydromètre ou pour 1 demi-centimètre cube. Si l'on emploie la burette divisée en centimètres cubes, chaque degré correspond à 2 centigrammes d'iode.

La teinture d'iode s'altère au bout de quelque temps par suite de la réaction de l'iode sur les éléments de l'alcool, et on ne doit pas l'employer dans cet état. Il convient donc, toutes les fois qu'on a un dosage de soufre à faire, d'en préparer de nouvelle. Aussi Dupasquier a-t-il fait placer dans son appareil sulfhydrométrique plusieurs petits flacons bien bouchés, contenant chacun 2 grammes d'iode,

et un grand flacon qui renferme assez d'alcool pour préparer plusieurs fois la teinture d'iode.

Il est important de ramener la température de l'alcool et de la teinture d'iode à 15 degrés centigrades avant d'en déterminer le volume, ou bien de faire les corrections nécessaires pour la dilatation et la contraction de ces liquides sous l'influence des variations de température, d'après les indications fournies par Gay-Lussac.

Degrés du sulfhydromètre.	Degrés de température.	Correction des degrés sulfhydrométriques.
1	+5° centigr.	1,010
1	6	1,009
1	7	1,008
1	8	1,007
1	9	1,006
1	10	1,005
1	11	1,004
1	12	1,003
1	13	1,002
1	14	1,001
1	15° temp. normale	1,000
1	16	0,999
1	17	0,998
1	18	0,997
1	19	0,996
1	20	0,995
1	21	0,994
1	22	0,993
1	23	0,992
1	24	0,991
1	25	0,990
1	26	0,989
1	27	0,988
1	28	0,987
1	29	0,986
1	30	0,985

Lorsqu'on veut, à l'aide de cette table, corriger l'erreur causée par la dilatation ou la contraction de la teinture d'iode, on multiplie le nombre de degrés représentant la quantité de teinture employée par le nombre qui est en regard du degré de température. Ainsi, nous supposons

qu'on ait observé 8 degrés sulfhydrométriques à la température de 18 degrés centigrades ; on aura :

$$8^{\circ} \times 0{,}997 = 7{,}976.$$

On voit donc que 8 degrés sulfhydrométriques observés à la température de 18 degrés centigrades ne représentent réellement que 7°,976, la température normale de la liqueur étant à + 15 degrés centigrades.

Quelques personnes ont prétendu que l'iode réagit immédiatement sur l'alcool et que, par conséquent, la liqueur d'épreuve ne contient pas à l'état de liberté l'iode qu'on y a introduit. Mais il résulte de diverses analyses faites par Dupasquier que cette réaction est très lente et que, lorsqu'on emploie une teinture récemment préparée, elle fournit des indications exactes. On peut même, suivant ce chimiste, faire usage sans inconvénient d'une teinture préparée depuis un mois ; cependant, comme il le remarque lui-même, il est prudent d'en préparer de nouvelle toutes les fois qu'on se propose d'exécuter une analyse sulfhydrométrique.

On a dit aussi que la dilatation et la contraction qu'éprouve la teinture d'iode pouvaient être une cause d'erreur, mais on sait que Dupasquier a conseillé de préparer la teinture d'épreuve à la température de 15 degrés centigrades. Par conséquent il faudra, avant de mesurer ce liquide, placer le flacon qui contient la teinture dans de l'eau à 15 degrés pendant un temps suffisant pour ramener la liqueur à cette température. D'ailleurs Dupasquier a indiqué, dans la table que nous avons donnée, le moyen de corriger la dilatation et la contraction de la teinture d'iode.

Pour 1 degré sulfhydrométrique, la teinture d'iode se dilate ou se contracte, pour chaque degré du thermomètre, de 0,001, ce qui donne 1 centième de degré de dilatation

pour 10 degrés au-dessus de 15 degrés centigrades et 1 centième de contraction pour 10 degrés au-dessous de la température normale.

M. Filhol a substitué à la teinture d'épreuve de Dupasquier une solution aqueuse préparée avec 10 grammes d'iode pur et fondu, 12gr,5 d'iodure de potassium neutre et une quantité suffisante d'eau distillée pour 1 litre de liqueur. Cette solution se conserve plus longtemps que la teinture, et son coefficient moyen de dilatation est 32 fois moindre.

Un flacon contenant la solution aqueuse d'amidon. — Cette solution doit être presque limpide ; elle s'altère assez rapidement, surtout pendant l'été, aussi convient-il de la renouveler souvent. On sait, en effet, que l'amidon désagrégé se colore en violet plus ou moins foncé par l'iode et qu'il perd, par conséquent, sa sensibilité.

Pour préparer la solution amidonnée, on délaie dans l'eau 1 gramme d'amidon, on y ajoute ensuite de l'eau bouillante et l'on entretient l'ébullition pendant quelques minutes.

Vase en verre contenant 250 *centimètres cubes* d'eau jusqu'au trait circulaire et destiné à mesurer l'eau sulfureuse.

L'appareil sulfhydrométrique de Dupasquier contient en outre de l'amidon.

ARTICLE II. — ANALYSE SULFHYDROMÉTRIQUE (1).

Pour déterminer le degré sulfhydrométrique des eaux minérales, on verse dans une capsule de verre ou de porcelaine, à fond plat, 250 ou 500 centimètres cubes d'eau, puis on y ajoute 2 ou 3 centimètres cubes de solution d'amidon et l'on mêle avec une tige de verre.

(1) *Mémoire sur la construction et l'emploi du sulfhydromètre*, par Dupasquier.

On remplit ensuite le tube gradué de teinture d'iode jusqu'au degré 0; on ferme, à l'aide d'un doigt, l'ouverture capillaire pour que le liquide ne s'écoule pas ; on applique ensuite le pouce sur l'autre extrémité, et on laisse tomber la liqueur titrée goutte à goutte dans l'eau minérale. On observe que la liqueur bleuit dans quelques points, mais que la couleur bleue disparaît tant qu'il reste des traces de composé sulfureux ; aussitôt que tout le soufre est précipité, l'iode réagit sur l'amidon, et le liquide devient bleu. Une goutte de liqueur titrée suffit pour produire ce phénomène.

Lorsque l'eau minérale ne contient qu'une faible quantité de soufre, on devra agir sur 1 litre.

Dupasquier a recommandé de cesser d'ajouter de la teinture d'iode, aussitôt qu'on aperçoit la moindre teinte bleue, si on analyse une eau thermale dont la température dépasse 50 degrés centigrades. Vers 60 ou 70 degrés, le dosage du soufre devient beaucoup plus difficile ; on sait, en effet, que, d'après les observations de M. Lassaigne, l'iodure d'amidon se décolore entre 70 et 80 degrés.

Si la température des eaux sulfureuses s'élève au-dessus de 35 à 40 degrés, il convient de laisser refroidir l'eau dans un vase parfaitement bouché, avant d'y ajouter la teinture d'iode.

Lorsque l'opération est terminée, on lit sur le sulfhydromètre ou sur la burette, si l'on s'est servi de ce dernier instrument, la quantité de teinture d'iode que l'on a employée. On aura ainsi le poids de l'iode, et par le calcul on trouvera celui du soufre, de l'acide sulfhydrique et des sulfures. Il suffira de se rappeler, en effet, que 1 équivalent d'iode (1578,2) se combine avec 1 équivalent d'hydrogène (12,50) pour former l'acide iodhydrique, que, d'un autre côté, 1 équivalent de soufre (200) produit avec 1 équivalent d'hydrogène (12,50) l'acide sulfhydrique et avec 1

équivalent de sodium, par exemple (287,17), le monosulfure de sodium.

On pourra, du reste, se dispenser de faire ce calcul en consultant la table suivante qui a été dressée par Dupasquier.

Table pour le sulfhydromètre.

DEGRÉS au sulfhydromètre.	IODE en grammes.	SOUFRE en grammes.	ACIDE SULFHYDRIQUE. en grammes.	ACIDE SULFHYDRIQUE. en centimètres cubes à 0m,76 de pression.
	gr.	gr.	gr.	centim. cubes.
0,1	0,001	0,00012735675	0,0001352643	0,08743244343
0,2	0,002	0,000254	0,000270	0,174864
0,3	0,003	0,000381	0,000405	0,262299
0,4	0,004	0,000509	0,000541	0,349729
0,5	0,005	0,000636	0,000676	0,437162
0,6	0,006	0,000764	0,000811	0,524594
0,7	0,007	0,000891	0,000946	0,612027
0,8	0,008	0,001018	0,001082	0,699459
0,9	0,009	0,001146	0,001217	0,786891
1	0,01	0,001273	0,001352	0,874324
2	0,02	0,002547	0,002705	1,748648
3	0,03	0,003810	0,004057	2,622973
4	0,04	0,005094	0,005410	3,497297
5	0,05	0,006367	0,006763	4,371622
6	0,06	0,007641	0,008115	5,245946
7	0,07	0,008914	0,009468	6,120271
8	0,08	0,010188	0,010821	6,994595
9	0,09	0,011463	0,012173	7,868919
10	0,1	0,012735	0,013525	8,743244
20	0,2	0,025471	0,027051	17,486488
30	0,3	0,038107	0,040579	26,229732
40	0,4	0,050942	0,054105	34,972977
50	0,5	0,063678	0,067632	43,716221
60	0,6	0,076414	0,081156	52,459466
70	0,7	0,089149	0,094685	61,202710
80	0,8	0,101885	0,108205	69,945954
90	0,9	0,114631	0,121737	78,689199
100	1	0,127356	0,135257	87,432443
200	2	0,254713	0,270528	174,864886
300	3	0,381070	0,405792	262,297320
400	4	0,509427	0,541057	349,729733
500	5	0,636783	0,676321	437,162217
600	6	0,764140	0,811585	524,594660
700	7	0,891497	0,946850	612,027103
800	8	1,018853	1,082053	699,459547
900	9	1,146310	1,217378	786,891990
1000	10	1,273567	1,352643	874,324434

Cette table donne, comme on le voit, en regard des degrés observés au sulfhydromètre, le poids de l'iode, du soufre et de l'acide sulfhydrique, ainsi que le volume de ce gaz en centimètres cubes. Il est par conséquent facile, en la consultant, de connaître exactement la quantité de soufre contenu dans l'eau minérale sur laquelle on opère. Supposons qu'on ait employé 22 degrés sulfhydrométriques et $\frac{1}{10}$ pour 1 litre d'eau sulfureuse, on trouvera que 20 degrés représentent $0^{gr},025471$ de soufre et 17,4864 centimètres cubes d'acide sulfhydrique, que 2 degrés correspondent à $0^{gr},002547$ de soufre et à 1,7486 centimètres cubes d'acide sulfhydrique et enfin que $\frac{1}{10}$ de degré donne $0^{gr},000127$ de soufre et 0,0874 centimètres cubes d'acide sulfhydrique; en faisant la somme de ces divers résultats, on trouvera :

Soufre pour 22° $\frac{1}{10}$.	Acide sulfhydrique pour 22° $\frac{1}{10}$.
20° = 0,025471	17,4864 cent. cubes.
2° = 0,002547	1,7486
$\frac{1}{10}$ = 0,000127	0,0874
0,028145	19,3224

ARTICLE III. — EAUX MINÉRALES SULFUREUSES.

Un grand nombre d'eaux sulfureuses contiennent, à côté du sulfure de sodium ou de calcium, une proportion quelquefois considérable de sels alcalins, tels que le carbonate et le silicate de soude. Dans ce cas, une partie de l'iode est absorbée par l'alcali, et l'essai sulfhydrométrique devient évidemment inexact. Voici quelques expériences faites dans ce but par M. Filhol.

On a préparé 3 litres d'eau sulfureuse en dissolvant du sulfure de sodium dans l'eau distillée et l'on a reconnu, à l'aide du sulfhydromètre, que 1 litre de cette dissolution absorbait $0^{gr},250$ d'iode. On a alors ajouté à 1 litre de la

même liqueur $0^{gr},100$ de carbonate de soude et le nouveau mélange essayé au sulfhydromètre absorbait $0^{gr},280$ d'iode. On a introduit dans un autre litre d'eau sulfureuse $0^{gr},100$ de carbonate de soude, puis du chlorure de baryum pour précipiter ce sel, et la liqueur n'a plus absorbé que $0^{gr},250$ d'iode.

Une solution de sulfure de sodium a absorbé $0^{gr},250$ d'iode; la même quantité de sulfure de sodium, dissous dans l'eau et mêlé avec $0^{gr},05$ de silicate de soude, a absorbé $0^{gr},270$ d'iode. Une solution semblable, traitée par le chlorure de baryum, n'absorbait plus que $0^{gr},250$.

Ces expériences démontrent que, lorsque les eaux sulfureuses sont alcalines, le sulfhydromètre fournit des résultats erronés, mais que l'on peut, en précipitant par le chlorure de baryum le carbonate et le silicate de soude, éviter toute cause d'erreur.

Dupasquier avait proposé de saturer les sels alcalins par quelques gouttes d'acide acétique, mais on n'arrive pas par ce moyen à un bon résultat. En effet, lorsqu'on ajoute de l'acide acétique dans une eau sulfureuse et alcaline, les sulfures sont décomposés comme le carbonate de soude.

M. Filhol a démontré en outre que le titre sulfhydrométrique d'une eau sulfureuse et alcaline ne représente pas la quantité de carbonate de soude et de sulfure qu'elle contient. Ainsi, si l'on dissout $0^{gr},100$ de carbonate de soude dans 1 litre d'eau, on trouve que cette solution absorbe $0^{gr},007$ d'iode; si on la mêle ensuite avec une eau sulfureuse dont le degré sulfhydrométrique est connu, la même quantité de carbonate de soude, qui ne prenait que $0^{gr},007$ d'iode, en absorbe $0^{gr},030$ en présence d'un sulfure alcalin. C'est un fait extrêmement important, dont il faut tenir compte dans les analyses sulfhydrométriques.

Lorsque les eaux contiennent un polysulfure, l'analyse sulfhydrométrique donne des résultats inexacts; on sait, en effet, que l'oxygène de l'air, en réagissant sur les sulfures, produit un polysulfure. En supposant qu'il se forme un trisulfure, 3 équivalents de soufre seraient déplacés par 1 équivalent d'iode, et il en résulterait une erreur considérable. L'altération que les eaux sulfureuses subissent au contact de l'air prouve suffisamment combien il importe de faire à la source même les effets sulfhydrométriques.

Si l'eau sulfureuse, dont on veut connaître le degré sulfhydrométrique, contient des sulfites et des hyposulfites, l'emploi de l'iode conduit à des résultats erronés, puisque ce réactif agit sur ces sels. Mais les sulfites et les hyposulfites ne se développent dans les eaux sulfureuses que par le contact de l'air, et il est, par conséquent, facile d'éviter cette cause d'erreur.

D'autres objections ont été adressées au procédé sulfhydrométrique de Dupasquier. Ainsi, on ne peut pas juger par ce procédé, si le soufre trouvé dans l'eau minérale y existe à l'état d'acide sulfhydrique ou de sulfure, ou bien sous ces deux formes à la fois. Il est difficile aussi de reconnaître, par ce mode de dosage, si les sulfures sont transformés en sulfites ou en hyposulfites, puisque ces sels se comportent avec la solution d'iode comme l'acide sulfhydrique et les sulfures. Cette altération a lieu toutes les fois que l'eau sulfureuse coule dans des conduits accessibles à l'air.

On peut, à l'aide de quelques modifications qui ont été proposées par M. Henry, rendre le procédé de Dupasquier très exact dans ces divers cas. Ainsi, pour reconnaître si une eau ne contient que de l'acide sulfhydrique libre, on l'agite avec de la poudre d'argent dans un flacon plein, et, après un contact suffisamment prolongé, l'eau perd en-

tièrement son odeur sulfureuse et n'exerce plus aucune action sur l'amidon et la teinture d'iode.

L'analyse de cette eau au sulfhydromètre n'exige donc aucune correction.

Si l'eau minérale ne contient qu'un sulfure alcalin, l'argent en poudre ne diminue pas sensiblement sa richesse sulfureuse, et l'excès au sulfhydromètre donne la quantité de sulfure.

Lorsque l'eau minérale renferme en même temps de l'acide sulfhydrique et un sulfure alcalin, on détermine d'abord, par le sulfhydromètre, tout le soufre contenu dans un volume connu d'eau, puis on agite avec de la poudre d'argent une certaine quantité d'eau minérale, pour séparer l'acide sulfhydrique, on décante et on essaye au sulfhydromètre la liqueur claire. Le chiffre obtenu dans cette dernière opération représente le sulfure, et la différence entre les deux résultats indique la proportion d'acide sulfhydrique.

Pour apprécier la quantité de sulfure qui reste dans les eaux en partie altérées, on commence par doser, à l'aide du sulfhydromètre, la quantité totale de soufre qui s'y trouve à l'état de sulfure, de sulfite ou d'hyposulfite; puis on fait passer un courant d'acide carbonique a travers une nouvelle quantité d'eau, ou mieux encore, on la fait bouillir avec du bicarbonate de potasse, afin de décomposer le sulfure. Lorsque l'odeur sulfureuse a disparu et que l'eau ne donne plus de précipité noir par l'azotate d'argent ammoniacal, on soumet le même volume de liquide clair au sulfhydromètre. La différence entre les deux épreuves fait connaître le poids du sulfure.

Malgré les objections dirigées contre cette méthode d'analyse, on peut affirmer que, de tous les procédés proposés jusqu'ici pour le dosage du soufre, celui de

Dupasquier est le seul qui donne des résultats exacts. Ce procédé est, en outre, remarquable par sa grande simplicité, son exécution prompte et par la facilité avec laquelle les personnes peu habituées aux manipulations chimiques peuvent l'employer. L'équivalent de l'iode étant beaucoup plus élevé que celui du soufre, il en résulte qu'une erreur dans la quantité d'iode modifie à peine le chiffre du composé sulfureux.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la nature du principe sulfureux des eaux minérales ; ainsi, pour ne citer que celles des Pyrénées, les uns ont admis qu'elles contiennent du sulfure de sodium, d'autres de l'acide sulfhydrique, quelques-uns un sulfhydrate de sulfure. Anglada, qui pensait que les eaux sulfureuses des Pyrénées renferment un simple sulfure, avait observé que les eaux artificielles préparées avec du sulfure de sodium ont les mêmes propriétés que les eaux naturelles, et que celles-ci ne laissent dégager qu'une faible proportion d'acide sulfhydrique, quand on les soumet à une ébullition un peu prolongée. Il avait remarqué, en outre, que les eaux artificielles, en laissent dégager autant, qu'une solution de sulfhydrate de sulfure donne par l'ébullition un dégagement plus abondant d'acide sulfhydrique que le sulfure, et enfin que l'oxygène, en réagissant sur le composé sulfureux, produit un dégagement d'acide sulfhydrique et de l'hyposulfite de soude.

M. Fontan n'adopte pas la manière de voir d'Anglada. Le dégagement d'acide sulfhydrique, qui a lieu pendant l'ébullition, lui semble démontrer l'existence de cet acide à l'état de liberté. Une autre partie d'acide sulfhydrique serait combinée avec le sulfure de sodium, de sorte que le principe sulfureux des eaux thermales des Pyrénées serait un sulfhydrate de sulfure. M. Fontan pense que l'oxygène de l'air se combine avec l'hydrogène de l'acide sulfhydrique,

forme de l'eau et met le soufre en liberté ; mais ce soufre produit un polysulfure avec le sulfure existant, et l'eau prend alors une couleur jaune verdâtre.

MM. Boullay et Henry ont conclu de leurs expériences que le monosulfure de sodium se trouve dans les eaux de Barzun et de Baréges à l'état neutre, mais accompagné d'une certaine quantité d'acide sulfhydrique libre, et que le principe sulfureux n'existe pas à l'état de sulfhydrate de sulfure, parce que l'excès d'acide sulfhydrique n'est pas suffisant pour produire ce composé.

M. Filhol a fait de nombreux essais pour éclairer cette importante question, et il demeure convaincu que le principe sulfureux des eaux minérales des Pyrénées est un monosulfure de sodium ; elles contiennent, en outre, des traces d'acide sulfhydrique provenant de l'action de l'air, de l'eau et de l'acide silicique sur le sulfure.

Ainsi, les faits recueillis par les hommes les plus compétents nous autorisent à regarder les eaux des Pyrénées comme étant minéralisées par le sulfure de sodium.

Un grand nombre d'eaux minérales sulfureuses renferment de l'acide sulfhydrique ; telles sont les eaux d'Enghien, de Digne, de Bagnols, d'Aix-la-Chapelle, etc.

Le tableau suivant fait connaître la température et la richesse en sulfure de sodium d'un certain nombre de sources minérales :

NOMS des sources.	ÉTABLISSEMENTS thermaux.	SULFURE de sodium pour 1000.	TEMPÉRA-TURE.	NOMS des observateurs.
		gr.	cent.	
Le Tambour.........	Baréges...........	0,0404	45°	Filhol.
L'Entrée...........	»	0,0372	40	Gintrac.
Lachapelle..........	»	0,0203	31	Filhol.
Génecy.............	»	0,0220	32	Constantin James.
Clot...............	Eaux-Chaudes......	0,0090	»	Filhol.
Le Rey............	»	0,0098	»	Filhol.
Minvielle...........	»	0,0043	»	Filhol.
Reine.............	Bagnères-de-Luchon..	0,0508	»	Filhol.
Bayen.............	»	0,0777	»	Filhol.
Grotte supérieure.....	»	0,0314	»	Filhol.
Ferras sup., n° 2.....	»	0,0053	»	Filhol.
N° 2, du vaporarium..	Vernet............	0,0248	56	Fontan.
N° 1, au griffon......	»	0,0223	58,5	Fontan.
Elisa..............	»	0,0105	34,4	Fontan.
Source n° 1.........	»	0,0593	»	Anglada.
Source n° 2.........	»	0,0406	»	Bouis.
Petit Saint-Sauveur...				
Grand Escaldadou....	Amélie-les-Bains....	0,0205	61	Filhol.
Amélie.............	»	0,0088	47	Filhol.
Manjolet...........	»	0,0135	43	Filhol.
Petite sulfureuse.....	Ax...............	0,0184	45	Filhol.
Douche............	»	0,0184	56	Filhol.
Viguerie............	»	0,0284	73	Filhol.
Canons.............	»	0,0270	75,4	Filhol.
César vieux.........	Cauterets..........	0,0297	48	Gintrac.
César vieux.........	»	0,0308	48	Buron.
César nouveau.......	»	0,0280	48,5	Buron.
Espagnols..........	»	0,0210	45	Gintrac.
Pause vieux.........	»	0,0245	44,5	Filhol.
Bains du Bois.......	»	0,0161	44	Gintrac.
Sources aux Œufs....	»	0,0254	55	Gintrac.
Bains du Pré........	»	0,0223	47	Gintrac.
La Raillère.........	»	0,0185	39	Filhol.
Labasserre..........	Labasserre.........	0,0400	12	Filhol et Poggiale.
Saint-Sauveur.......	Saint-Sauveur......	0,0217	34	Filhol.
Buvette............	Eaux-Bonnes.......	0,0251	—	—
Molitg.............	Molitg............	0,0148	—	—
Arles..............	Arles.............	0,0138	—	—

M. Filhol a fait de nombreuses expériences pour s'assurer si la composition chimique des eaux sulfureuses et de celles de Luchon en particulier, est variable, et pour établir les

limites de ces variations. A cet effet, il a déterminé tous les jours, pendant plusieurs mois, le degré sulfhydrométrique de quelques sources, et il a reconnu que la quantité de sulfure de sodium est variable et que l'étendue des oscillations est considérable pour certaines sources. Suivant cet observateur, les degrés sulfhydrométriques augmentent, lorsque le baromètre monte régulièrement pendant plusieurs jours, et ils décroissent quand il descend. Les sources semblent plus riches en soufre dans les temps froids que dans les temps chauds, et elles éprouvent des changements notables à l'époque des grandes fontes de neige.

Si l'on compare les quantités d'iode absorbées par l'eau de l'une des sources les plus importantes de Luchon, celle de Bayen, on trouve les chiffres suivants :

	Quantité d'iode absorbée par un litre d'eau.		Quantité d'iode absorbée par un litre d'eau.
En mars,		En septembre,	
Maximum	0,2580	Maximum	0,2410
Minimum.......	0,2510	Minimum	0,2300
En avril,		En octobre,	
Maximum	0,2600	Maximum	0,2500
Minimum	0,2500	Minimum.......	0,2440
En mai,		En novembre,	
Maximum	0,2610	Maximum	0,2550
Minimum.......	0,2540	Minimum.......	0,2480
En juin,		En février,	
Maximum	0,2560	Maximum	0,2560
Minimum.......	0,2480	Minimum	0,2490
En juillet,			
Maximum	0,2540		
Minimum	0,2420		

On peut doser facilement par les liqueurs titrées l'acide sulfhydrique que renferment les gaz, celui de l'éclairage, par exemple. A cet effet, on se sert d'un appareil composé

d'un tube qui, à l'aide d'un tuyau en caoutchouc, emmène le gaz dans deux tubes de Liebig contenant une dissolution étendue de carbonate de potasse, d'un grand flacon aspirateur et d'un autre flacon jaugé (fig. 75). L'appareil étant ainsi disposé, on ouvre le robinet du flacon aspirateur et l'on fait tomber goutte à goutte le liquide qu'il contient. Ce liquide

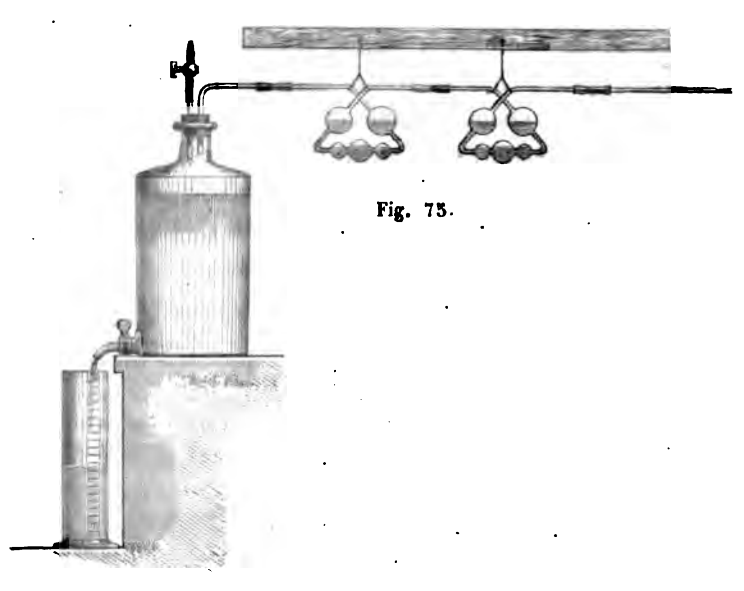


Fig. 75.

est reçu dans un vase gradué qui indique le volume du gaz qui a traversé la dissolution de potasse. L'acide sulfhydrique est retenu par la dissolution alcaline contenue dans le premier tube, car le second ne sert qu'à donner la certitude que tout le gaz a été absorbé. Lorsqu'on a fait passer plusieurs litres de gaz, on arrête l'opération et on procède au dosage du sulfure de potassium par la méthode de Dupasquier. Seulement on doit, ainsi que nous l'avons déjà recommandé, précipiter le carbonate de potasse par le chlorure de baryum.

CHAPITRE IX.

ACIDIMÉTRIE.

On donne le nom d'acidimétrie aux procédés volumétriques que l'on emploie pour le dosage des acides. Ordinairement on détermine la richesse des acides, à l'aide d'une dissolution alcaline normale préparée avec la potasse caustique, la soude caustique, le saccharate de chaux, ou le carbonate de soude desséché. On préfère généralement la potasse et l'on considère comme normale la dissolution alcaline, dont un volume déterminé peut saturer une quantité connue d'acide sulfurique monohydraté ou d'un autre acide.

Pour faire un essai acidimétrique par les liqueurs alcalines, on mesure l'acide à essayer et on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol; puis, à l'aide d'une burette, on verse la liqueur titrée ; il se forme d'abord des sels alcalins neutres qui n'agissent pas sur le tournesol rougi par l'acide, mais dès que le terme de saturation est dépassé, la teinture de tournesol reprend sa couleur primitive. Il est très utile de faire en même temps un essai comparatif avec de l'eau colorée par la même quantité de teinture de tournesol.

Pour préparer la teinture de tournesol on réduit en poudre quelques fragments cubiques de tournesol que l'on fait digérer avec 7 à 8 parties d'eau, on filtre et l'on y ajoute un volume égal d'alcool à 80 degrés centésimaux. La teinture de tournesol se décolore dans les flacons bien bouchés; il faut donc la conserver dans des vases incomplétement remplis et ouverts. Celle qui est destinée aux essais acidimétriques doit être très sensible; pour cela, on la divise en deux parties égales, dont une est rougie par une goutte ou deux d'acide azotique. On mêle ensuite les

deux liqueurs, et le mélange conserve la couleur bleue du tournesol.

Les essais acidimétriques peuvent se faire par d'autres procédés ; ainsi, on détermine la quantité d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique par des liqueurs titrées de chlorure de baryum ou d'azotate d'argent, on dose l'acide azotique par les sels de fer au minimum et le permanganate de potasse, etc.

ARTICLE PREMIER. — ESSAI DES ACIDES DU COMMERCE.

M. Violette a proposé d'employer (1) l'alcalimètre de Gay-Lussac à l'essai des acides du commerce. Ce procédé repose sur le fait suivant : si l'on prend 1 gramme de l'acide à essayer, et dont l'équivalent est connu, et 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté, dont l'équivalent est de 612,50, et si l'on représente par T la quantité d'acide réel contenu dans 100 parties, on aura la formule générale :

$$T = 100 \times \frac{e}{612,50} \times \frac{p}{p'}$$

p et p' représentent les quantités de potasse ou de saccharate de chaux qui ont servi à la saturation des deux acides et qui sont déterminées par l'expérience ; e exprime l'équivalent de l'acide à essayer. Ainsi, ce sera 612,50 pour l'acide sulfurique monohydraté, 787,50 pour l'acide azotique hydraté, 455,70 pour l'acide chlorhydrique, 750 pour l'acide acétique hydraté, 275 pour l'acide carbonique, 900 pour l'acide phosphorique, etc.

M. Violette emploie le saccharate de chaux pour la saturation des acides. Pour le préparer, on introduit dans un ballon ou dans une carafe 1 litre d'eau, on y ajoute 100 grammes de sucre et, lorsqu'il est dissous, 50 grammes

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, novembre, 18?6.

de chaux caustique éteinte et en poudre. On agite de temps en temps pendant quelques heures et on filtre. Cette liqueur, que l'on doit conserver dans des vases bouchés, est préparée de manière que 50 divisions environ de la burette alcalimétrique saturent 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. La solution de saccharate de chaux a l'inconvénient de s'altérer rapidement pendant les chaleurs de l'été, aussi préférons-nous une dissolution titrée de potasse caustique. Quelle que soit la liqueur que l'on emploie, il est nécessaire d'en vérifier le titre de temps en temps.

L'acide sulfurique normal se prépare par la méthode indiquée par Gay-Lussac, dans son mémoire sur l'alcalimétrie, que nous exposerons plus tard. Cet acide contient pour 10 centimètres cubes 1 gramme d'acide sulfurique monohydraté.

Cinq instruments sont nécessaires pour le dosage des acides du commerce.

1° La burette (fig. 76) divisée en 100 divisions de 1 demi-centimètre cube chacune, destinée à mesurer la solution titrée de saccharate de chaux ;

2° La pipette (fig. 77) contenant 10 centimètres cubes jusqu'au trait pour mesurer les acides. Il convient de ne pas la remplir par aspiration, mais en l'immergeant dans le liquide jusqu'au-dessus du trait. On pose ensuite l'index sur l'orifice supérieur et on laisse écouler le liquide jusqu'à ce qu'il soit au niveau du trait ;

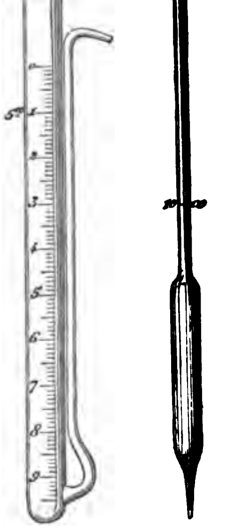


Fig. 76. Fig. 77.

3° Une éprouvette à pied contenant 500 centimètres cubes (fig. 78) ;

4° Un vase à précipiter (fig. 79) à fond plat pour l'essai des acides ;

5° Enfin un agitateur en verre.

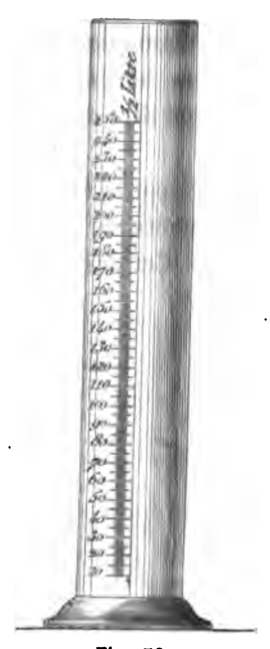



Fig. 78.

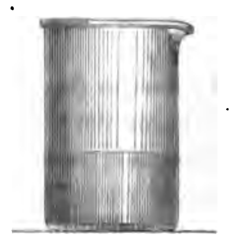


Fig. 79.

Nous allons appliquer le procédé de M. Violette au dosage des principaux acides du commerce, tels que les acides sulfurique, nitrique et hydrochlorique.

§ 1. Essai de l'acide sulfurique du commerce.

On prend avec la pipette graduée 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, à la température de 15 degrés centigrades, on le verse dans le vase (fig. 79) et on y ajoute

quelques gouttes de teinture de tournesol qui prend une belle couleur rouge. D'un autre côté, on remplit la burette graduée de solution de potasse ou de saccharate de chaux, on verse la liqueur alcaline goutte à goutte dans l'acide sulfurique en agitant continuellement le vase; peu à peu le liquide devient rose et enfin il passe au bleu aussitôt que la saturation est terminée. On lit alors sur la burette le nombre des divisions employées. Supposons qu'il soit de 50. 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal sont donc saturés par 50 centimètres cubes de dissolution alcaline.

Dans une deuxième opération on pèse 50 grammes de l'acide sulfurique que l'on veut essayer, on les verse dans l'éprouvette à pied qui contient 500 centimètres cubes, et on y ajoute de l'eau jusqu'à 1 centimètre environ au-dessous du trait. On agite et, lorsque la température du mélange, qui s'élève d'abord, s'est abaissée à 15 degrés, on ajoute assez d'eau pour former 500 centimètres cubes ou $\frac{1}{2}$ litre de liquide. On prend alors avec la pipette 10 centimètres cubes de cette dissolution acide contenant 1 gramme de l'acide à analyser, on les verse dans le vase (fig. 79), on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et on sature l'acide avec la liqueur alcaline titrée, comme dans l'opération précédente. On note le nombre des divisions employées. Supposons que ce nombre soit égal à 46. On aura, par la formule suivante, la quantité d'acide réel monohydraté contenue dans 100 :

$$T = 100 \times \frac{46}{50} = 92.$$

Ainsi l'acide essayé contient 92 pour 100 d'acide sulfurique monohydraté et 8 d'eau. On pourrait, du reste, vérifier ce résultat en déterminant la densité de ce même acide et l'on trouverait, d'après la table suivante, dressée par

M. Bineau, que l'acide sulfurique du commerce, qui donne, par les liqueurs titrées, 91,8 pour 100 d'acide sulfurique monohydraté, a une densité de 1,830 à + 15 degrés, et qu'ilmarque à l'aréomètre 65,5.

Si l'on voulait convertir l'acide monohydraté en acide sulfurique anhydre, il faudrait multiplier dans l'exemple précédent 92 par 0,8163, quantité d'acide anhydre contenue dans 100 parties d'acide monohydraté, et l'on aurait 74,09 pour 100.

DEGRÉ à l'aréomètre.	DENSITÉ.	La température étant à 0°.		La température étant à 15°.	
		ACIDE monohydraté pour 100.	ACIDE anhydre pour 100	ACIDE monohydraté pour 100.	ACIDE anhydre pour 100.
5°	1,036	5,1	4,2	5,4	4,5
10	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38	1,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46	1,468	55,7	45,5	56,9	46,4
47	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0

DEGRÉ à l'uréomètre.	DENSITÉ	La température étant à 0°.		La température étant à 15°.	
		ACIDE monohydraté pour 100.	ACIDE anhydre pour 100.	ACIDE monohydraté pour 100.	ACIDE anhydre pour 100.
59°	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65	1,819	87,4	70,3	89,5	73,0
65,5	1,830	89,1	71,2	91,8	74,9
65,8	1,837	90,4	73,8	94,5	77,1
66	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	1,852	95,0	77,5	»	»
66,6	1,857	100,0	81,6	»	»

§ 2. Dosage de l'acide sulfurique et des sulfates.

M. Levol a proposé de doser l'acide sulfurique contenu dans les sulfates à l'aide de l'azotate de plomb. Si la liqueur renferme un acide libre, on le sature par de la magnésie blanche, dont on sépare l'excès par la filtration, puis on y ajoute une solution d'iodure de potassium contenant 10 pour 100 d'iodure. On verse alors dans le mélange, au moyen d'une burette, une dissolution d'azotate de plomb et l'on obtient d'abord un précipité jaune qui disparaît par l'agitation. L'opération n'est terminée que lorsque la masse a pris une coloration jaunâtre persistante.

M. Levol emploie, pour le dosage de l'acide sulfurique, une liqueur contenant $0^{gr},0413$ d'azotate de plomb par centimètre cube, représentant $0^{gr},010$ d'acide sulfurique ou 1 gramme pour 100 centimètres cubes. Ainsi on obtient immédiatement et sans calcul des résultats en centièmes.

Pour employer cette méthode de dosage, il est indispensable de rechercher et d'éliminer d'abord les substances qui pourraient être précipitées comme l'acide sulfurique.

On peut doser également l'acide sulfurique libre combiné avec les bases, à l'aide d'une dissolution titrée de chlorure de baryum.

§ 3. Essai de l'acide azotique du commerce.

Pour déterminer le titre centésimal de l'acide azotique, par le procédé de M. Violette, il faut remplacer, dans la formule générale, *e* par 787,50, équivalent de l'acide azotique hydraté, et l'on aura la formule suivante :

$$T = 100 \times \frac{787,50}{612,50} \times \frac{p}{p'} \text{ ou } 128,57 \times \frac{p}{p'}.$$

On vérifie d'abord la liqueur alcaline, en procédant, comme nous l'avons dit pour l'essai de l'acide sulfurique normal. Supposons que l'expérience donne encore 50.

D'un autre côté, on pèse 50 grammes de l'acide azotique que l'on veut essayer, et l'on y ajoute assez d'eau pour former 500 centimètres cubes de liqueur. L'essai se fait comme pour l'acide sulfurique du commerce. Si, par exemple, le nombre des divisions de la burette exprimant la quantité de liqueur alcaline, est de 22, on trouvera :

$$T = 128,57 \times \frac{22}{50} = 56,5.$$

Ainsi 100 kilogrammes de cet acide contiennent 56kil,5 d'acide azotique monohydraté. Cette détermination pourrait être vérifiée par la densité qui, d'après la table suivante de Thenard, donne la quantité d'acide réel pour 100 parties.

Densité.	Acide réel pour 100 parties.
1,513	85,7
1,498	84,2
1,470	72,9
1,434	62,9
1,422	61,9
1,376	51,9

§ 4. Dosage de l'acide azotique et des azotates.

Plusieurs procédés ont été proposés pour le dosage de l'acide azotique et des azotates par la méthode des volumes. Nous rapporterons ceux de MM. Gossart, Gay-Lussac, Pelouze, Schlœsing et Martin.

Le procédé de M. Gossart s'applique particulièrement à l'essai du salpêtre. Il a cherché à apprécier le degré de pureté de ce sel, en le mêlant avec de l'acide sulfurique et en le décomposant par une dissolution titrée de sulfate de fer. L'opération est terminée lorsque, après avoir chauffé le mélange et en avoir séparé une petite quantité, on y reconnaît, à l'aide du cyanoferride de potassium, la présence du fer au minimum. Ce procédé, qui, suivant la remarque de M. Pelouze, présente des imperfections, est fondé sur le principe que divers chimistes ont appliqué à la chlorométrie et à l'essai des manganèses.

La méthode alcalimétrique de Gay-Lussac s'applique également à l'analyse de l'azotate de potasse. Elle consiste à décomposer les azotates alcalins par le charbon et à déterminer avec l'acide sulfurique normal la proportion des carbonates, qui en résultent. On calcule ensuite la proportion d'azotate contenue dans le produit qu'on examine. Nous reviendrons sur ce procédé lorsque nous traiterons du dosage de la potasse du commerce.

a. *Procédé de M. Pelouze.*

Le procédé ingénieux, que M. Pelouze a mis en usage pour doser l'acide azotique, et plus particulièrement l'azotate de potasse, est fondé sur la réduction de l'acide hypermanganique par le protochlorure de fer; il consiste à reconnaître la quantité d'azotate nécessaire pour faire passer un poids connu de fer dissous dans l'acide chlorhydrique,

de l'état de perchlorure à celui de protochlorure de fer.

Nous verrons plus loin que, d'après les expériences de M. Margueritte, une dissolution d'hypermanganate de potasse suroxyde presque instantanément le protochlorure de fer, et que la plus petite quantité d'hypermanganate de potasse ajoutée au sel de fer ainsi peroxydé communique à la liqueur une teinte rose. C'est là un indice certain que le sel de fer est passé au maximum.

M. Pelouze a reconnu que 2 grammes de fils de clavecin, que l'on peut considérer comme du fer pur, dissous dans un excès d'acide chlorhydrique, exigent, pour être portés à l'état de perchlorure, 1^{g},216 d'azotate de potasse en moyenne. Ces quantités correspondent à 6 équivalents de fer et à 1 équivalent d'azotate de potasse. Les deux équations suivantes rendent compte des phénomènes qui se passent dans ces réactions :

1° $6Fe + 6HCl = 6FeCl + 6H.$

2° $6FeCl + AzO^5KO + 4HCl = 4HO + KCl + AzO^2 + 3(Fe^2Cl^3).$

Des expériences directes ont prouvé que la présence des chlorures et des sulfates sont sans influence sur la quantité d'azotate nécessaire à la suroxydation du fer.

La quantité de fer qui a été peroxydée donne la proportion d'azotate ; ainsi, supposons qu'ayant opéré sur 2 grammes de fer et 1^{gr},216 d'azotate de potasse impur, l'hypermanganate de potasse indique que 0^{gr},200 de fer n'ont pas été peroxydés, on aura la proportion de l'azotate de potasse en établissant l'équation suivante :

$$2,000 : 1,216 :: 1,800 : x \ldots x = 1,094.$$

1^{gr},800 représente le poids du fer employé et 1^{gr},094 celui de l'azotate de potasse réel.

Pour doser l'acide azotique et les azotates par ce procédé,

on introduit dans un matras 2 grammes de fils de clavecin et environ 100 grammes d'acide chlorhydrique concentré; on ferme le matras avec un bouchon de liége portant un petit tube effilé et l'on chauffe doucement. Lorsque la dissolution du fer est achevée, on ajoute 1gr,216 de salpêtre, si c'est ce produit que l'on veut titrer, on bouche immédiadiatement et l'on porte le liquide à l'ébullition. Aussitôt des vapeurs abondantes d'acide chlorhydrique et de bioxyde d'azote se dégagent et s'opposent à l'introduction de l'air dans le matras. Après une ébullition prolongée pendant quelques minutes, la liqueur devient transparente. On cesse alors de chauffer et on la verse, ainsi que les eaux de lavage dans un ballon de 1 litre, qu'on remplit presque entièrement avec de l'eau commune. Il s'agit alors de déterminer, avec une dissolution titrée de permanganate de potasse, la proportion de fer qui reste à l'état de protochlorure. Pour cela, on verse peu à peu, à l'aide d'une burette graduée, une dissolution titrée de permanganate de potasse, on agite souvent, et l'on cesse d'ajouter cette liqueur au moment où la masse liquide prend une légère teinte rose. On lit sur la burette la quantité de permanganate de potasse qu'on a dû employer pour peroxyder le fer.

Pour calculer le résultat obtenu, il faut connaître le titre de la dissolution de permanganate de potasse. Supposons que 40 centimètres cubes de cette liqueur portent au maximum 1 gramme de fer et qu'il ait fallu, pour terminer l'opération précédente, 6 centimètres cubes de la même liqueur, la proportion suivante fera connaître la quantité de fer qui correspond à la dissolution titrée employée :

$$40^{cc} : 1^{gr},000 :: 6^{cc} : x \ldots x = 0^{gr},150.$$

Si 40cc peroxydent 1 gramme de fer, 6cc feront passer au maximum 0gr,150 du même métal.

Si l'on retranche 0^{gr},150 des 2 grammes de fer qu'on a employés dans l'essai, il restera 1^{gr},850 qui ont été peroxydés par 1^{gr},216 d'azotate de potasse impur. Mais si l'on se rappelle que 2 grammes de fer représentent 1^{gr},216 d'azotate de potasse pur, la proportion suivante donnera la quantité d'azotate de potasse pur que contient le nitre essayé :

$$2^{gr},000 : 1^{gr},216 :: 1^{gr},850 : x \ldots x = 1^{gr},124.$$

Ainsi les 1^{gr},216 de nitre soumis à l'analyse contenaient 1^{gr},124 d'azotate de potasse pur.

Si l'on divise 1^{gr},124 par 1^{gr},216, on obtient la proportion d'azotate de potasse pur en centièmes :

$$\frac{1^{gr},124}{1^{gr},216} = 92,4 \text{ pour } 100 \text{ de salpêtre.}$$

L'expérience que nous venons de rapporter doit se faire à l'abri de l'air ; en opérant dans les conditions que nous avons indiquées, on n'a pas à redouter la rentrée de l'air dans le ballon.

M. Pelouze s'est assuré que par ce procédé on peut apprécier avec une grande exactitude la pureté de l'azotate de soude, et, par conséquent, la quantité de matières étrangères que renferme l'azotate de soude du commerce. Ce sel, servant aujourd'hui à la fabrication de l'acide azotique, de l'acide sulfurique et du salpêtre, on comprend toute l'importance de ce nouveau moyen d'analyse.

L'azotate d'ammoniaque et l'azotate de plomb analysés par ce procédé, ont fourni des résultats très exacts.

Cette méthode est utile, non-seulement pour le dosage de l'acide azotique pur, mais même pour celui de l'acide azotique impur. Ainsi un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, peut être analysé comme l'azotate de potasse. On

pourra également titrer par ce mode de dosage les plâtras et la proportion d'acide azotique contenue dans les eaux de lixiviation obtenues avec ces mêmes plâtras.

Ce procédé, qui n'exige que 15 à 20 minutes, est d'une exécution facile, et comporte une exactitude de 2 à 3 millièmes ; mais il n'indique pas la nature de la base unie avec l'acide azotique, et il ne fait connaître que la quantité de cet acide combiné avec les bases. Ainsi, pour le dosage d'un azotate, de celui de potasse par exemple, il faut s'assurer d'abord par l'analyse qu'il ne contient pas d'autre azotate.

b. *Procédé de M. Schlœsing.*

Il existe des substances organiques qui réduisent à l'instant même l'acide hypermanganique, et M. Pelouze a fait observer lui-même que son procédé n'est pas applicable au dosage de l'acide azotique et des azotates qui sont souillés de ces substances.

M. Schlœsing voulant déterminer les quantités d'acide azotique contenues dans le tabac, et ne pouvant pas employer dans ce cas l'acide hypermanganique, a fait usage d'un autre moyen qui, comme celui de M. Pelouze, a pour point de départ l'action de l'acide chlorhydrique bouillant et du protochlorure de fer sur l'acide azotique. Celui-ci est converti en bioxyde d'azote qui se dégage, et en oxygène qui décompose de l'acide chlorhydrique ; il en résulte de l'eau et du chlore qui se combine avec le protochlorure de fer.

Le procédé de M. Schlœsing consiste à recueillir le bioxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azotique, et à le convertir, à l'aide de l'oxygène, en acide azotique que l'on dose au moyen du saccharate de chaux titré. Voici comment on opère :

On introduit l'azotate dissous dans le ballon A, fig. 80, dont le col étiré communique avec un tube en caoutchouc, *a*, qui est fixé à un tube en verre *b*, portant lui-même un deuxième tube en caoutchouc, *c*. On fait bouillir la solution contenue dans le ballon A, jusqu'à ce qu'elle soit réduite à un petit volume, et de manière à chasser tout l'air de l'appareil.

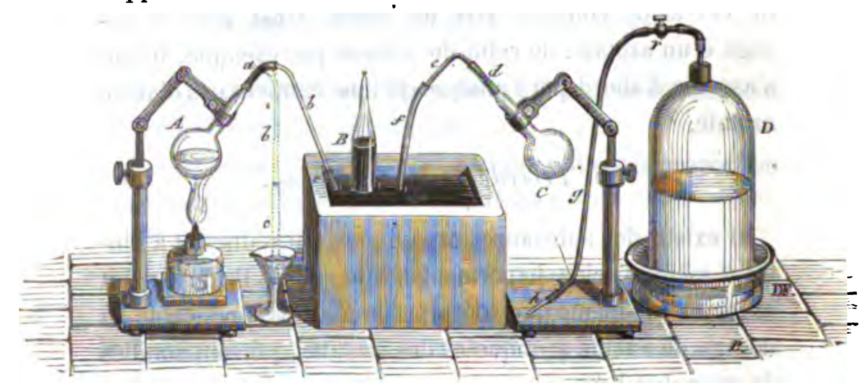


Fig. 80.

On fait arriver ensuite dans le ballon A, le protochlorure de fer et l'acide chlorhydrique. A cet effet, on plonge l'extrémité du tube *c*, avant d'arrêter l'ébullition, dans un verre contenant du protochlorure de fer, dissous dans de l'acide chlorhydrique. On cesse de chauffer, et, par le refroidissement, la solution acide de fer est bientôt absorbée. Quand il ne reste plus dans le verre que très peu de dissolution de fer, on y ajoute deux ou trois fois de l'acide chlorhydrique, de manière à bien laver les tubes *c*, *b*, *a*.

Cette opération étant terminée, on ferme le tube *c* avec une pince en gros fil de fer plié en deux, et on l'engage sous la cloche B placée sur le mercure. Alors on chauffe de nouveau le ballon A pour produire le bioxyde d'azote. et l'on retire la pince fixée sur le tube *c*, que l'on com-

prime cependant doucement avec les doigts pour éviter une absorption de mercure dans le ballon.

Le bioxyde d'azote est recueilli dans la cloche B, qui est tout simplement une allonge ordinaire étirée en pointe et dans laquelle on a introduit d'avance, à l'aide d'une pipette recourbée, un lait de chaux épais et privé d'air, pour que le bioxyde d'azote s'y dépouille de l'acide qu'il a pu entraîner.

Pour transformer le bioxyde d'azote en acide azotique, on fait passer le gaz dans un ballon C. Pour cela, on fait communiquer la cloche B avec le ballon C à l'aide d'un tube en verre *e* coudé à angle droit et qui s'engage dans deux tubes en caoutchouc *d*, *f*. Le ballon C contient de l'eau distillée qu'on fait bouillir paur chasser tout l'air, puis le tube *f* étant adapté à la pointe de la cloche, on brise l'extrémité de cette pointe. La vapeur d'eau se précipite d'abord dans la cloche, mais bientôt par le refroidissement le bioxyde d'azote passe dans le ballon. On arrête l'absorption lorsque le lait de chaux arrive dans la cloche à la hauteur du bord du tube, que l'on ferme avec une pince en fer. Pour balayer le gaz qui reste dans le tube *def*, on introduit dans la cloche B de l'hydrogène pur, que l'on fait passer dans le ballon. Lorsque tout le bioxyde d'azote est réuni dans le ballon C, on met celui-ci en rapport, à l'aide d'un tube en caoutchouc *gh*, avec un réservoir d'oxygène D muni du robinet *r*. L'oxygène passe dans le ballon C, et transforme le bioxyde d'azote en acide azotique. On dose alors l'acide avec une solution de saccharate de chaux ou de potasse, titrée avec l'acide sulfurique. Par un simple calcul, on convertira le titre obtenu par rapport à l'acide sulfurique en sa valeur correspondante en acide azotique, d'après les équivalents

de ces deux acides. Nous reviendrons du reste plus loin sur cette opération.

Le procédé, tel qu'il a été décrit, perdrait de sa netteté, si la quantité d'acide azotique était faible. Dans ce cas, il faut augmenter considérablement la proportion de chlorure de fer. Cependant lorsqu'on veut doser avec une grande approximation de très petites quantités d'acide azotique, l'augmentation du fer ne suffit plus. Il faut alors opérer avec de très petits appareils.

Un dosage d'acide azotique exécuté par ce procédé dure plus d'une heure, et exige de la part de l'opérateur l'habitude des manipulations chimiques. Nous préférons donc, toutes les fois qu'il est applicable, celui de M. Pelouze, qui est d'une grande simplicité.

Le procédé que nous venons de décrire s'applique, suivant M. Schlœsing, au dosage de l'acide azotique contenant des matières organiques. Les essais de ce chimiste ont porté sur diverses matières azotées, sur quelques acides et sur des matières neutres, telles que le sucre et la gomme, et il pense que la présence de l'acide azotique n'empêche pas d'atteindre une approximation suffisante. Cependant si ces matières sont abondantes et de nature à occasionner une erreur sensible, il convient de les éliminer autant qu'on le peut. Si l'élimination n'est pas possible, il faut employer un excès de chlorure de fer.

La méthode de M. Schlœsing fournit des indications exactes, mais elle est très compliquée.

Le procédé de M. Martin est basé sur ce fait, que l'hydrogène à l'état naissant décompose l'acide azotique et les azotates, et qu'il se forme, en présence de l'acide sulfurique, un sel ammoniacal par la conversion de l'acide azotique en ammoniaque. La transformation semble complète.

Pour faire cette analyse, on met dans un verre à pied le sel ou la dissolution dans laquelle on veut doser l'acide azotique, et qu'on a fait bouillir avec de la potasse caustique pure; on ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique et un excès de zinc. Il ne s'agit plus alors que de doser l'ammoniaque qui s'est formée; M. Martin emploie pour cela la méthode de M. Schlœsing.

La liqueur titrée d'acide sulfurique, dont se sert M. Martin, contient 0,005 d'acide sulfurique anhydre pour chaque centimètre cube, et la liqueur alcaline destinée à achever la saturation est une dissolution très étendue d'ammoniaque, dont 39 centimètres cubes sont nécessaires pour neutraliser 10 centimètres cubes de liqueur titrée d'acide sulfurique. Les 39 centimètres cubes de liqueur alcaline contiennent donc $0^{gr},0325$ d'ammoniaque. Sans vouloir contester les avantages de ce procédé, nous préférons la méthode si exacte de M. Pelouze.

c. *Procédé de M. Ville.*

M. Ville a fait connaître, dans un travail sur le rôle des azotates dans l'économie des plantes, un nouveau procédé pour le dosage de l'acide azotique en présence des matières organiques. Ce moyen est fondé sur la conversion du bioxyde d'azote en ammoniaque sous l'influence de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

M. Kuhlmann avait observé depuis longtemps que les composés nitreux se transforment en ammoniaque, et c'est en régularisant une des réactions de ce chimiste que M. Ville est parvenu à doser l'acide azotique à l'état d'ammoniaque. La présence des matières organiques ne modifie pas les résultats de l'analyse, et, suivant M. Ville, l'exactitude de ce procédé est si grande que, lorsqu'on

opère sur de petites quantités d'azotate, les variations qu'on observe oscillent entre $\frac{1}{10}$ et $\frac{2}{10}$ de milligramme.

Si l'on fait agir un azotate sur le protochlorure de fer et si l'on fait passer le bioxyde d'azote, qui se dégage mêlé avec un excès d'hydrogène, dans un tube contenant de l'éponge de platine chauffée au rouge, tout le bioxyde d'azote se transforme en ammoniaque. Celle-ci est absorbée au moyen d'une liqueur acide titrée.

L'appareil imaginé par M. Ville (1) pour le dosage des azotates, se compose d'un tube à combustion, de deux ballons et d'un appareil pour la production de l'hydrogène.

Le tube à combustion (fig. 81), qui a environ 65 centimètres de longueur, est effilé à une de ses extrémités. On

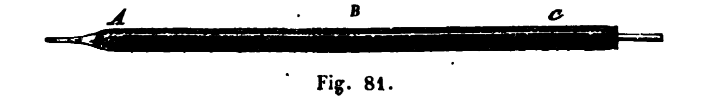


Fig. 81.

y met en A de l'amiante, en B des fragments d'éponge de platine et en C de la chaux sodée ; enfin au-dessus on place de l'amiante. La chaux sodée arrête l'acide chlorhydrique qui pourrait se combiner avec une partie de l'ammoniaque.

Les ballons (fig. 82) ont une capacité d'environ 200 centimètres cubes. On introduit dans le ballon *a* environ 100 grammes d'une dissolution saturée de protochlorure de fer contenant 3 ou 4 grammes d'acide chlorhydrique concentré, et l'on y ajoute la matière qui contient l'azotate. On adapte à ce ballon deux tubes *c*, *d*. *c* communique avec un appareil à gaz hydrogène et plonge par l'autre bout dans la dissolution de protochlorure de fer ; *d* met le ballon *a* en communication avec le ballon *b* ; enfin le tube *e* met le ballon *b* en rapport avec le tube à combustion.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e sér., t. XLVI, p. 331.

On introduit dans ce ballon du mercure destiné à servir de lest, et environ 30 grammes d'une dissolution concentrée de potasse caustique pour saturer l'acide chlorhydrique qui est entraîné avec le bioxyde d'azote. Ce ballon plonge dans un vase en verre rempli d'eau froide, afin de condenser la vapeur qui se dégage du ballon *a*.



Fig. 82.

Lorsque l'appareil est monté, on chasse l'air qu'il contient, à l'aide d'un courant d'hydrogène, puis on chauffe avec des charbons incandescents le tube à combustion et l'on y adapte le tube à boules de Liebig, qui renferme 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré, comme nous le dirons à l'article *Ammoniaque*. Lorsque tout l'air est cassé, on chauffe le ballon *a* et l'on fait bouillir le liquide qu'il contient pendant quelques minutes. Pour achever l'analyse, il suffit de déterminer le titre de l'acide contenu dans le tube de Liebig à l'aide d'une liqueur alcaline titrée.

La figure 83 représente l'ensemble de l'appareil. F est un gazogène composé d'une cloche qui plonge dans un vase cylindrique en verre. Quand on a besoin de gaz hydrogène, le liquide acide attaque le zinc et le gaz se dégage dans la cloche. Lorsque l'opération est terminée et qu'on n'a plus besoin de gaz, celui-ci presse sur le liquide, qui passe dans l'intervalle qui sépare la cloche du cylindre. Cet appareil a quelque analogie avec la lampe à gaz hydrogène de Dobeireiner.

Lorsqu'on veut remplacer le liquide acide par un autre, il n'est pas nécessaire de démonter l'appareil; on ouvre les robinets, on adapte au tube qui plonge jusqu'au fond du cylindre un tube de caoutchouc qui sert de siphon, on ferme ensuite les deux robinets pour l'amorcer, puis on les ouvre et la liqueur s'écoule.

Lorsque l'azotate est mêlé avec une petite quantité de matière organique soluble, il n'y a aucune précaution particulière à prendre; mais si la quantité de matière organique est considérable, il est nécessaire d'employer au moins 300 ou 400 grammes de dissolution de protochlorure de fer, et d'introduire dans le ballon un corps gras pour empêcher l'écume de se former.

Pour doser l'azotate de potasse contenu dans les plantes, on les réduit en poudre, on en épuise 100 grammes par l'eau bouillante, on concentre la solution et l'on opère comme on l'a dit précédemment. Le dosage de l'azotate de potasse que l'on trouve dans la terre se fait de la même manière.

Les azotates peuvent être dosés également, suivant M. Ville, en faisant réagir le bioxyde d'azote et l'hydrogène sulfuré dans un tube rempli de chaux sodée. Dans ce procédé, comme dans le premier, il faut chasser l'air de l'appareil par un courant d'hydrogène. Le bioxyde d'azote

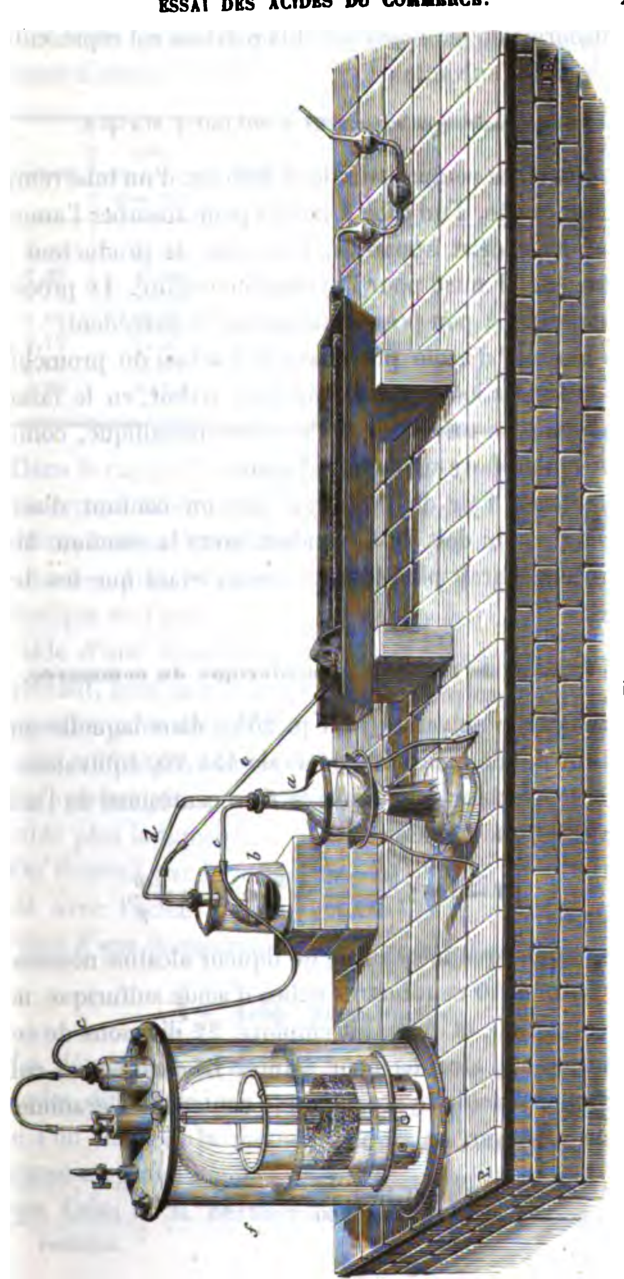


Fig. 83.

se transforme en ammoniaque et la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$3HS + AzO^2 + 2CaO = AzH^3 + SO^3,CaO + SCa + S.$$

L'appareil se compose de deux ballons, d'un tube rempli de chaux sodée, d'un tube à boules pour absorber l'ammoniaque et de deux appareils, l'un pour la production de l'hydrogène, l'autre pour l'hydrogène sulfuré. Le procédé opératoire est à peu près le même que le précédent.

Le bioxyde d'azote provenant de l'action du protochlorure de fer sur les azotates peut être réduit, en le faisant passer dans un tube rempli de cuivre métallique, comme si l'on voulait faire un dosage d'azote.

On chasse l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique, qui doit durer pendant toute la réaction. Mais ce procédé paraît plus long et moins exact que les deux autres.

§ 4. Essai de l'acide hydrochlorique du commerce.

La formule suivante (voy. p. 204), dans laquelle on a substitué à *e* de la formule générale 455,70, équivalent de l'acide hydrochlorique, donne le titre centésimal de l'acide hydrochlorique liquide :

$$T = 100 \times \frac{455,70}{612,50} \times \frac{p}{p'} \text{ ou } 74,40 \times \frac{p}{p'}$$

Supposons que la quantité de liqueur alcaline nécessaire pour saturer 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal soit de 50, et qu'on ait employé 22 divisions de cette même liqueur alcaline pour saturer 10 centimètres cubes de solution d'acide hydrochlorique contenant 1 gramme de l'acide à essayer, on aura :

$$T = 74,40 + \frac{22}{50} = 32,7 \text{ pour } 100.$$

Cet acide aurait, d'après la table suivante de Davy, une densité d'environ 1,16.

DENSITÉ.	ACIDE chlorhydrique pour 100.	DENSITÉ.	ACIDE chlorhydrique pour 100.	DENSITÉ.	ACIDE chlorhydrique pour 100.
1,21	42,43	1,14	28,28	1,07	14,14
1,20	40,80	1,13	26,26	1,06	12,12
1,19	38,38	1,12	24,24	1,05	10,10
1,18	36,36	1,11	22,22	1,04	8,08
1,17	34,34	1,10	20,20	1,03	6,06
1,16	32,32	1,09	18,18	1,02	4,04
1,15	30,30	1,08	16,16	1,01	2,02

Dans le cas où l'on aurait un mélange de deux acides du commerce, il faudrait doser par une seconde opération l'un des deux acides, et l'on obtiendrait par différence la quantité de l'autre. Ainsi, si l'on opérait sur un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, on pourrait doser le premier, à l'aide d'une dissolution titrée de chlorure de baryum, contenant, sous un volume déterminé, la quantité de baryte nécessaire pour décomposer entièrement le même volume d'acide sulfurique normal. On est assuré que tout l'acide sulfurique est précipité, lorsque le chlorure de baryum ne trouble plus la liqueur.

On doserait par le même procédé l'acide chlorhydrique mêlé avec l'acide azotique ou l'acide sulfurique, en se servant d'une dissolution titrée d'azotate d'argent.

§ 5. Acide phosphorique.

La détermination de l'acide phosphorique présente de grandes difficultés, soit que l'on opère par les poids, soit que l'on emploie la méthode des volumes. Aussi a-t-on proposé un grand nombre de procédés pour le dosage de ce corps. Celui de M. Berthier fournit des résultats très satis-

faisants. On dissout dans l'acide azotique une quantité déterminée de fer métallique pur, on verse la dissolution de fer dans celle qui contient l'acide phosphorique, et on y ajoute un excès d'ammoniaque pour précipiter le phosphate de fer. Tout l'acide phosphorique est précipité, si l'on emploie une quantité suffisante de sel de peroxyde de fer. On chauffe, on filtre, on lave avec beaucoup de soin et, après la dessiccation, on calcine le phosphate de fer.

Le poids du précipité calciné donne la proportion d'acide phosphorique qui existait dans la dissolution ; il suffit pour cela de soustraire la quantité de peroxyde de fer employée, qui est donnée par le fer métallique sur lequel on a agi.

Le fil de fer du commerce n'étant pas toujours pur, il est utile, lorsqu'on a beaucoup d'analyses à faire, de déterminer, préalablement, la quantité de peroxyde de fer fournie par un poids donné de fil de fer.

Il est nécessaire d'employer dans ce dosage un excès de peroxyde de fer, pour que tout l'acide phosphorique soit précipité.

On ne doit pas faire usage de cette méthode, lorsque la dissolution contient des bases terreuses ou des oxydes métalliques qui peuvent être précipités par l'ammoniaque.

L'analyse volumétrique de l'acide phosphorique peut se faire par les procédés de MM. Raewski, Cottereau et Liebig.

Le procédé de M. Raewski consiste à dissoudre le composé, qui contient l'acide phosphorique, dans l'eau ou dans l'acide chlorhydrique, à y ajouter de l'acétate de soude et à précipiter par un léger excès de protochlorure de fer. On lave le précipité, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on réduit par le zinc le perchlorure de fer et l'on détermine ensuite le protochlorure de fer, qui s'est formé, par une dissolution titrée de permanganate de potasse. Ainsi,

c'est par la quantité de fer, qu'on trouve dans la solution, que l'on dose l'acide phosphorique.

M. Raewski admet que, lorsqu'on mêle un phosphate alcalin avec le perchlorure de fer, il se produit du phosphate neutre de sesquioxyde de fer qui se précipite, du chlorure alcalin et de l'acide chlorhydrique qui restent dans la liqueur :

$$Fe^2Cl^3 + MO,PhO^5 + HO = Fe^2O^3PhO^5 + 2MCl + HCl.$$

Le phosphate de peroxyde de fer est soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique : aussi doit-on, pour précipiter ce sel, ajouter à la dissolution de l'acétate de soude.

M. Liebig pense également que dans cette réaction il se produit du phosphate neutre de peroxyde de fer, mais d'autres chimistes ne partagent pas cette opinion. Suivant ces derniers, il se formerait un composé de 2 équivalents de peroxyde de fer et de 3 équivalents d'acide phosphorique, $2Fe^2O^3$, $3PhO^5$; mais cette formule ne paraît pas reposer sur des faits bien observés. Nous admettrons, par conséquent, la première.

C'est donc le phosphate neutre de peroxyde de fer qui sert de base au calcul ; c'est ce sel qui est transformé en perchlorure de fer par l'acide chlorhydrique et qui fournit ensuite, à l'aide du zinc, du protochlorure de fer que l'on dose facilement par le permanganate de potasse.

Cottereau a dosé l'acide phosphorique contenu dans les terres, les engrais et les aliments par le moyen que nous allons décrire, et qui est fondé sur la propriété que possèdent les dissolutions alcalines de convertir les phosphates insolubles en phosphates alcalins solubles, et sur l'action que ceux-ci exercent sur l'azotate d'argent. Il en résulte du phosphate d'argent, dont la composition est représentée par la formule $2AgO, PhO^5$.

Cottereau conseille d'opérer de la manière suivante : on fait bouillir un poids déterminé de phosphate insoluble avec quatre fois son poids de carbonate de soude pur et environ 10 volumes d'eau distillée. Lorsque la décomposition est complète, on sépare par la filtration le carbonate insoluble et on lave. On neutralise ensuite la solution filtrée par l'acide azotique et on la divise en deux parties égales, que l'on introduit dans deux matras d'essai dont le col est étroit.

D'un autre côté, on prépare une dissolution titrée d'azotate d'argent, en dissolvant dans 1 litre d'eau distillée, à 15 degrés, 48gr,57 d'azotate d'argent fondu. 1 centimètre cube de cette solution représente 0,0485 d'azotate d'argent correspondant à 1 centigramme d'acide phosphorique.

On ajoute 1 centimètre cube de cette liqueur d'épreuve à la solution de phosphate de soude, et, après une agitation suffisamment prolongée, on verse un nouveau centimètre cube de solution normale d'argent ; on agite encore et l'on continue à faire des additions successives jusqu'à ce que la liqueur éclaircie ne se trouble plus. Chaque centimètre cube de liqueur titrée qu'on a été obligé d'employer représente 1 centigramme d'acide phosphorique, et, selon Cottereau, on trouve la proportion de cet acide à $\frac{1}{2}$ centième près.

Lorsqu'on veut analyser un mélange de phosphates solubles et de phosphates insolubles, un premier dosage donnera la proportion de ces derniers et on aura la quantité de phosphates solubles, en les transformant en phosphates insolubles et en opérant ensuite comme précédemment. Cette opération a pour but de séparer les phosphates solubles d'autres sels, comme les chlorures.

Cottereau fait observer que les précipités de phosphate d'argent peuvent être convertis en carbonate d'argent à

l'aide du carbonate de soude. Le carbonate d'argent servira ensuite à la préparation de l'azotate d'argent.

M. Lecomte a remarqué que l'oxyde d'uranium donne avec l'acide phosphorique un phosphate dont l'insolubilité dans l'eau est presque absolue et qui se dépose rapidement, en laissant un liquide clair. Le phosphate de chaux lui-même, dissous au moyen de l'acide chlorhydrique dans une liqueur très étendue, fournit un précipité très abondant. M. Lecomte a pensé qu'on pourrait mettre à profit cette propriété pour le dosage de l'acide phosphorique.

On prépare une solution normale d'azotate d'urane de manière que chaque centimètre cube précipite 0^{gr},001 d'acide phosphorique, et l'on verse cette liqueur dans le phosphate jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

Les sels d'urane sont très rares et cette méthode présente d'ailleurs un inconvénient grave que nous avons déjà signalé, c'est qu'il n'est pas facile de saisir l'instant où le précipité cesse de se former.

Le procédé indiqué par M. Liebig est plus rapide que les précédents; il repose, comme celui de M. Raewski, sur la conversion des phosphates alcalins mêlés avec le perchlorure de fer en phosphate neutre de peroxyde de fer. On s'assure que la réaction est achevée à l'aide du cyanoferrure de potassium. Voici comment on opère.

On dissout le phosphate dans l'eau à l'aide d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, on y ajoute ensuite de l'acétate de soude et de l'acide acétique, puis on y verse, au moyen d'une burette, une solution titrée de perchlorure de fer, de manière à précipiter tout l'acide phosphorique. On reconnaît que l'opération est terminée en touchant avec une tige de verre chargée du liquide à essayer, une bande de papier imprégné de cyanoferrure de potassium que l'on place sur une soucoupe en porcelaine. Si la

liqueur contient du perchlorure de fer en excès, le papier devient bleu. Ce moyen est très sensible; il présente cependant les inconvénients inhérents à cette manière d'opérer.

Il est utile de faire remarquer que lorsqu'on ajoute un phosphate alcalin à une solution de perchlorure de fer, contenant de l'acétate de potasse et de l'acide acétique, la réaction n'a pas lieu immédiatement. Il faut donc opérer lentement.

La liqueur titrée se prépare en dissolvant 15gr,556 de fer pur dans l'acide chlorhydrique, et en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer. On fait évaporer la solution jusqu'à siccité et l'on dissout le résidu dans 2 litres d'eau distillée. 1 centimètre cube de liqueur normale correspond à 10 milligrammes d'acide phosphorique.

§ 6. Essai de l'acide acétique et du vinaigre.

Pour avoir le titre centésimal de l'acide acétique par la méthode de M. Violette, on devra substituer dans la formule générale (page 204) 750 à *e*.

$$T = 100 \times \frac{750}{612,50} \text{ ou } 122,44 \times \frac{p}{p'}$$

On vérifie la liqueur alcaline (voyez page 204); supposons qu'on ait employé 50 centimètres cubes pour saturer 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal. Dans une deuxième opération, on détermine la quantité de liqueur titrée nécessaire pour saturer 10 centimètres cubes d'acide acétique contenant $\frac{1}{10}$ d'acide acétique très concentré. Si l'on a trouvé 42, par exemple, on aura :

$$T = 122,44 \times \frac{42}{50} = 98,4 \text{ pour 100 d'acide acétique monohydraté.}$$

Le vinaigre ne se vendant pas au poids, mais au volume, M. Violette préfère rapporter l'essai au volume et il n'étend pas d'eau l'échantillon comme pour les autres acides. On prend donc 10 centimètres cubes de vinaigre à essayer et on modifie la formule de la manière suivante pour avoir la quantité d'acide acétique monohydraté contenue dans 1 hectolitre de vinaigre.

$$T = 12,24 \times \frac{p}{p'}$$

Pour faire l'essai d'un échantillon de vinaigre, on en mesure 10 centimètres cubes, que l'on verse dans un verre ou dans un vase à précipiter, on y ajoute de la teinture de tournesol, on y verse goutte à goutte la solution alcaline jusqu'à ce que la liqueur devienne bleue, et on lit le nombre des divisions de la burette. Si 50 centimètres cubes de liqueur alcaline correspondent à 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, et si 10 centimètres cubes de vinaigre n'exigent que 25 centimètres cubes de la même liqueur alcaline, on aura la formule :

$$T = 12,24 \times \frac{25}{50} = 6,12 \text{ pour 100 d'acide acétique monohydraté.}$$

La méthode des volumes est particulièrement utile au dosage du vinaigre, par la raison que les indications fournies par la densité n'ont aucune valeur. Les vinaigres contenant des quantités variables d'eau, d'acide acétique, de bitartrate de potasse, de tartrate de chaux, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium, de matière extractive et de matière colorante, et quelquefois des substances étrangères qu'on y a ajoutées, on conçoit que le pèse-vinaigre ou acétimètre puisse être une cause d'erreur.

On a proposé d'employer le carbonate de soude pour l'essai des vinaigres du commerce. On dissout 1^{gr},50 de

carbonate de soude pur et sec dans 50 grammes d'eau distillée et on en remplit une burette alcalimétrique. Puis on verse goutte à goutte cette liqueur alcaline dans 20 grammes de vinaigre à essayer, coloré par la teinture de tournesol jusqu'à ce que celle-ci devienne bleue. Vers la fin de l'opération, il est utile de chauffer le vinaigre pour chasser l'acide carbonique qui colorerait en rouge vineux le tournesol. Lorsque la saturation est achevée, on note le nombre des divisions de la burette qu'il a fallu employer pour saturer le vinaigre. Si, par exemple, il a exigé 90 divisions, on dira qu'il marque 90 degrés.

Ce procédé repose sur ce fait que 20 grammes de bon vinaigre d'Orléans sont neutralisés par 1gr,50 environ de carbonate de soude. Mais ce mode d'essai ne fait pas connaître le titre centésimal du vinaigre exprimé en kilogrammes.

La solution alcaline étant saturée en partie par d'autres acides que l'acide acétique, si l'on veut obtenir des résultats exacts, il est nécessaire de faire deux saturations successives avec la liqueur alcaline titrée, la première sur un volume connu de vinaigre et la seconde sur le résidu de l'évaporation du même volume de vinaigre. La seconde détermination fera connaître la quantité d'acides fixes.

Dans le procédé que nous venons d'indiquer, l'acide carbonique qui se dégage ne permet pas de saisir le moment où l'acide est neutralisé, puisqu'il agit aussi sur la teinture de tournesol qui sert de guide à l'opérateur. La teinte vineuse qu'il communique au liquide masque la réaction. On a conseillé, il est vrai, de chauffer vers la fin de l'opération, mais l'acide acétique étant volatil, on s'expose à en perdre une partie.

Pour éviter ces inconvénients, M. Gréville a proposé de remplacer les carbonates par une dissolution normale de

saccharate de chaux, recommandée déjà par M. Péligot pour le dosage de l'azote.

Voici comment on opère :

On dissout la chaux dans le sirop de sucre de manière que 5 divisions de la burette correspondent à 1 d'acide acétique réel. On mesure 20 centimètres cubes de l'acide à essayer et, après l'avoir étendu, on y verse le saccharate de chaux goutte à goutte jusqu'à ce qu'un morceau de papier de tournesol introduit dans le liquide devienne bleu. Pour rendre la transition plus marquée, on ajoute vers la fin un morceau de papier de curcuma, qui devient rouge en présence d'un excès de saccharate de chaux.

Les résultats obtenus avec cette liqueur sont beaucoup plus exacts qu'avec les carbonates alcalins, mais, dans ce procédé, il faut avoir de l'acide acétique monohydraté, qu'on ne trouve pas partout. Cependant lorsqu'on en manque, on pourrait prendre, comme terme de comparaison, un bon vinaigre d'Orléans.

M. Réveil emploie un moyen d'une grande simplicité pour déterminer la quantité d'acide acétique réel contenue dans le vinaigre ; il consiste à saturer le vinaigre par une liqueur alcaline dans un tube de verre gradué que l'auteur désigne sous le nom d'*acétimètre* (fig. 84).

Fig. 84.

Pour préparer la liqueur acétimétrique, on dissout 45 grammes de borax dans 1 litre d'eau, on colore la solution en bleu par le tournesol pulvérisé et on y ajoute une petite quantité de soude caustique. 20 centimètres cubes de cette liqueur doivent saturer exactement 4 centimètres cubes d'acide sulfurique normal de Gay-Lussac. On se rappelle que cette liqueur titrée est formée de 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté dissous dans l'eau distillée de

manière à former un volume de 1000 centimètres cubes.

Pour titrer la dissolution alcaline de borate de soude, on mesure 4 centimètres cubes d'acide sulfurique normal avec la pipette (fig. 85), et on les laisse tomber dans l'acétimètre. Ce petit instrument porte à sa partie inférieure un premier trait marqué 0, au-dessous duquel est gravé le mot *vinaigre*, afin d'indiquer la quantité de vinaigre que l'on doit employer. Au-dessus du 0 on a tracé des degrés, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, etc., qui représentent la quantité d'acide acétique réel et que l'on a obtenus avec de l'acide acétique monohydraté étendu au 10°. 4^{cc} de vinaigre au 10° sont saturés par 16^{cc},43 de liqueur acétimétrique, mais il est plus commode de fixer le titre de celle-ci par l'acide sulfurique normal.

Fig. 85.

Après avoir introduit cet acide dans le tube gradué, on y ajoute la dissolution de borate de soude jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte bleue violacée. Le niveau du liquide dans le tube devra affleurer le trait 20 centimètres cubes. S'il faut un volume de liqueur plus considérable, on la rend plus alcaline; si, au contraire, il faut moins de 20 centimètres cubes, c'est que la liqueur est trop concentrée; dans ce cas, on y ajoute de l'eau.

L'essai du vinaigre se fait de la même manière; on en prend avec une pipette 4 centimètres cubes qu'on laisse couler dans l'acétimètre. Le niveau du liquide s'élève jusqu'au trait 0. On ajoute alors la liqueur alcaline titrée. La couleur rouge, qui se manifeste d'abord, prend une couleur plus foncée; on agite; elle devient violacée par de nouvelles additions de liqueur titrée, et enfin on reconnaît que la saturation est complète lorsque la teinte devient bleue violacée. Alors on cesse de verser le borate de soude et on

lit sur l'acétimètre la division qui se trouve au niveau du liquide. L'instrument est gradué de manière que le chiffre observé donne sans calcul la quantité d'acide acétique monohydraté exprimée en centièmes du volume du vinaigre. Ainsi, 6 degrés indiquent que 100 litres de vinaigre contiennent 6 litres d'acide acétique pur.

L'acétimètre de M. Réveil ne porte que 25 degrés, de sorte que si l'on avait à examiner de l'acide acétique contenant plus de 25 pour 100 d'acide réel, il faudrait l'étendre de 2 ou 3 volumes d'eau et multiplier par 2 ou par 3 le degré observé.

Les essais acétimétriques, quel que soit le procédé que l'on emploie, ne peuvent servir qu'à reconnaître la proportion d'acide acétique que renferme le vinaigre. Si le vinaigre contient des acides étrangers, tels que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, on les reconnaît par d'autres moyens.

Les liqueurs alcalines titrées peuvent servir non-seulement à déterminer la valeur des acides du commerce, mais aussi la quantité d'acide qui existe dans les fruits acides, tels que les pommes, les raisins, les citrons, les groseilles, dans le vin, dans les pulpes de betteraves, dans les liqueurs acides en fermentation, dans le suc gastrique, dans les urines, etc. Si l'on connaît la nature de l'acide, on peut en apprécier la proportion par le calcul, mais le plus souvent, ce sont des essais comparatifs que l'on veut faire, et on ne tient pas alors à en déterminer la quantité.

§ 7. Acide carbonique.

Pour doser l'acide carbonique, on le déplace au moyen d'un acide plus énergique, on retient l'eau qui est entraînée et on détermine par la balance la perte de poids, ou bien encore on l'absorbe par la potasse, après l'avoir desséché,

par une seconde pesée, on a le poids d'acide carbonique.

Parmi les nombreux appareils pour le dosage de l'acide carbonique par la balance, celui de MM. Frésinius et Will est à la fois un des plus commodes et des plus exacts. Il se compose (fig. 86) de deux petits ballons communiquant entre eux par un tube recourbé *c*. On introduit dans le ballon B de l'acide sulfurique concentré, et dans le ballon A la substance à analyser et une certaine quantité d'eau; on adapte avec beaucoup de soin les bouchons et on pèse tout l'appareil. On s'assure ensuite qu'il ferme hermétiquement, on bouche le tube *a* avec une petite boule de cire et on laisse ouvertes les extrémités des tubes *c* et *d*. Puis, en aspirant par le tube *d*, de l'acide sulfurique passe dans le ballon A, où il décompose le carbonate qu'on veut analyser. L'acide carbonique, qui se dégage, se dessèche en traversant l'acide sulfurique contenu dans le ballon B. On continue à aspirer pour faire arriver de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que tout le carbonate de soude soit décomposé. On fait alors passer en A une quantité considérable d'acide pour élever la température du liquide, et, lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, on soulève le petit bouchon de cire placé en *b*, on aspire par le tube *d* et on chasse ainsi tout l'acide carbonique. On laisse refroidir l'appareil, puis on le pèse pour avoir le poids de l'acide carbonique contenu dans la substance soumise à l'analyse.

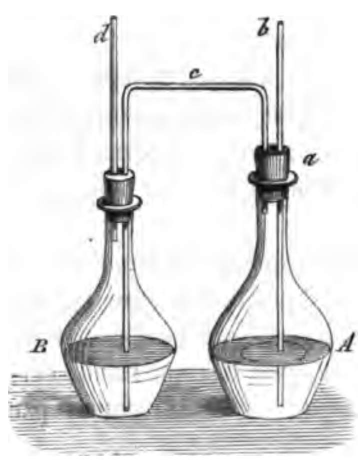


Fig. 86.

On peut également employer l'appareil représenté par la figure 87.



Fig. 87.

M. Mohr a proposé de doser l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryte ou de chaux par la méthode des volumes. Il se sert d'acide azotique titré avec le carbonate de baryte et d'une dissolution de soude qui sature le même volume de liqueur acide. L'acide carbonique libre ou combiné avec les alcalis est précipité à l'état de carbonate de baryte par une solution ammoniacale de chlorure de baryum, et la quantité de carbonate de baryte donne le poids d'acide carbonique, sans dessiccation, sans calcination et sans pesée. Cependant le procédé par les pesées est tellement sûr et délicat qu'il sera préféré à celui des volumes.

On est quelquefois obligé de faire dégager l'acide carbonique pour le combiner ensuite avec une autre base. Ce

procédé est employé lorsque de petites quantités de carbonates sont mêlées avec une proportion considérable de matières étrangères. On peut, dans ce cas, faire usage de l'appareil (fig. 88) qui est formé d'un petit ballon *a*, com-

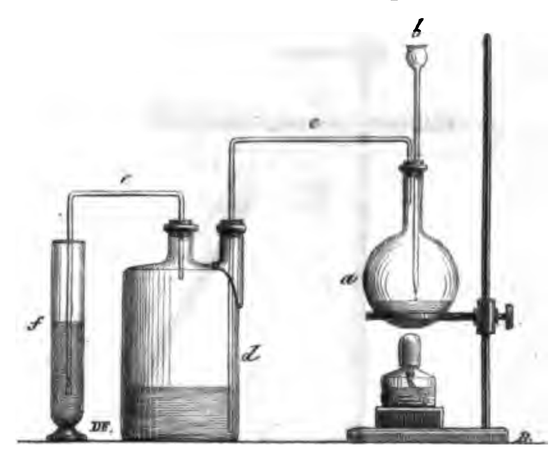


Fig. 88.

muniquant par un tube *c* avec un flacon de Woulf *d* et une éprouvette à pied *f* contenant l'un et l'autre une dissolution d'ammoniaque. On introduit dans le ballon *a* la substance pesée avec un peu d'eau, et l'on y fait tomber goutte à goutte, au moyen du tube effilé *b*, de l'acide chlorhydrique qui déplace l'acide carbonique. On fait bouillir, afin de chasser tout l'acide carbonique dans le flacon *d*, où il produit du carbonate d'ammoniaque; on lave avec soin toutes les pièces de l'appareil, et on ajoute à la solution du chlorure de baryum ou de calcium. Le carbonate de baryte ou de chaux est ensuite titré par le procédé que nous avons indiqué.

§ 8. Acide sulfureux.

On reconnaît la quantité d'acide sulfureux contenue dans une liqueur, en la colorant en bleu par quelques gouttes de

dissolution d'indigo, et en y versant, au moyen d'une burette, une solution de chlorure de chaux titré. L'opération se fait comme si l'on voulait titrer la dissolution d'acide arsénieux. Le chlore détruit d'abord l'acide sulfureux, et ce n'est que lorsque sa transformation est complète que la première goutte de chlorure fait disparaître la couleur bleue d'indigo. On lit alors sur la burette le nombre de degrés qu'on a employés et l'on calcule le volume d'acide sulfureux: 1 volume de cet acide correspond à 1 volume de chlore.

On peut doser l'acide sulfureux par la méthode de M. Streng (page 166), à l'aide du bichromate de potasse et du protochlorure d'étain, de l'amidon, de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique. Le bichromate de potasse est décomposé par l'acide sulfureux concentré en présence de l'acide chlorhydrique, mais lorsque l'acide sulfureux est étendu, la décomposition se fait lentement et, au lieu d'un liquide bleu, on obtient une teinte jaunâtre. La couleur bleue ne se manifeste que par un contact assez prolongé. Aussi, en ajoutant une solution de protochlorure d'étain, il faut plusieurs gouttes de cette liqueur pour obtenir la décoloration.

On sait que Dupasquier a proposé l'emploi de l'acide sulfureux pour le dosage de l'iode, et que cette méthode fournit de bons résultats si la liqueur sulfureuse est suffisamment étendue. On comprend que l'iode peut être employé également pour la détermination de l'acide sulfureux. Ces deux corps forment, en présence de l'eau, de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfurique:

$$SO^2 + HO + I = SO^3 + IH.$$

D'un autre côté, ces acides peuvent réagir l'un sur l'autre pour produire de l'acide sulfureux, de l'eau et de l'iode. Suivant M. Bunsen, cette dernière réaction s'effectue

d'une manière d'autant plus complète que la concentration des liqueurs est plus grande. Il faut donc employer dans ce procédé des liqueurs suffisamment étendues ; l'expérience a démontré qu'elles ne doivent pas contenir plus de 0,03 à 0,04 pour 100 d'acide sulfureux anhydre.

Pour l'analyse volumétrique de l'acide sulfureux, on ajoute à la liqueur 3 à 4 centimètres cubes de solution d'amidon, puis on y verse, à l'aide d'une burette, la liqueur normale d'iode jusqu'à ce que le liquide se colore en bleu. Le volume de dissolution titrée employée pour la destruction de l'acide sulfureux permettra de calculer la quantité de ce corps. La détermination de l'acide sulfhydrique peut se faire exactement de la même manière.

a. *Méthode générale de M. Bunsen.*

M. Bunsen a établi une méthode volumétrique générale (1) sur l'action de l'iode sur l'acide sulfureux. Cette méthode s'applique à la plupart des analyses dans lesquelles on réduit ou on oxyde les substances à doser. On met en liberté une quantité d'iode correspondante à la substance à essayer, et on dose cet iode au moyen d'une dissolution titrée et étendue d'acide sulfureux.

Lorsqu'on a un grand nombre d'expériences à faire, on prépare une quantité considérable de cette liqueur. A cet effet, on ajoute à 10 ou 15 litres d'eau distillée une solution concentrée d'acide sulfureux jusqu'à ce que 100 parties renferment 0,03 ou 0,04 de cet acide. On pourra reconnaître facilement le degré de concentration de la liqueur à l'aide de l'amidon et d'une dissolution titrée d'iode.

Pour conserver un volume considérable de solution sulfureuse, on se sert d'un appareil recommandé par M. Fré-

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XLI, 3ᵉ série, p. 339.

sénius (fig. 89). Il se compose d'un grand flacon que l'on remplit presque entièrement d'eau privée d'air et à laquelle on ajoute une quantité suffisante de dissolution concentrée d'acide sulfureux pour que 100 parties de liqueur contiennent la proportion d'acide sulfureux que nous venons d'indiquer. Ce flacon est mis en rapport au moyen d'un tube en caoutchouc et d'un tube en verre courbé à angle droit avec deux autres tubes en U, remplis, le premier, de fragments de phosphore, et l'autre, d'hydrate de potasse; l'oxygène de l'air et l'acide phosphoreux sont ainsi fixés par le phosphore et par la potasse.

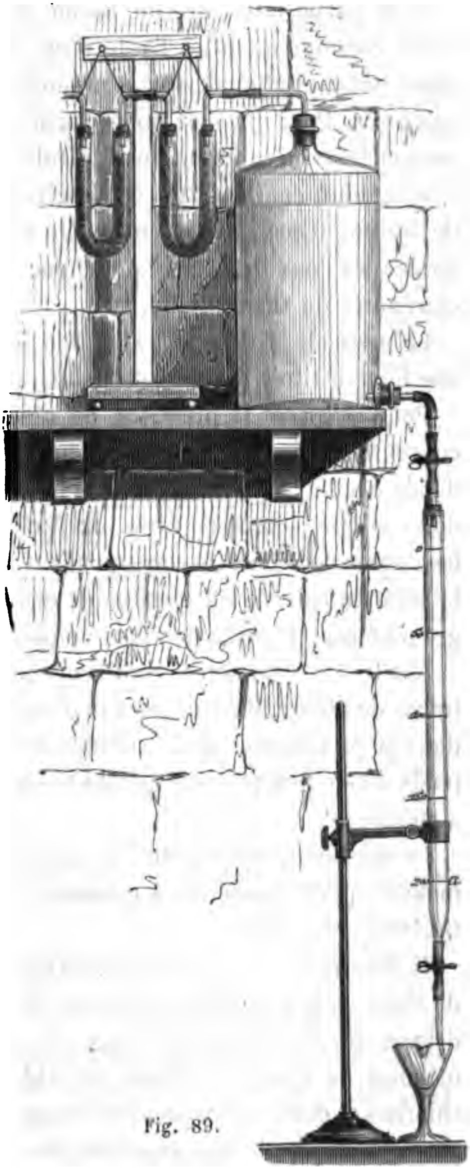


Fig. 89.

A la partie inférieure du flacon est adapté un tube en verre communiquant, à l'aide d'un caoutchouc, avec un autre tube gradué destiné à mesurer la solution d'acide sulfureux. Pour que l'air puisse sortir de celui-ci, on adapte au bouchon qui le ferme un petit tube de verre mince. Le tube gradué contient 200 centimètres cubes et est divisé de 50 en 50 centimètres cubes. On se sert de pinces pour fermer les deux tubes de caoutchouc qui se trouvent aux extrémités du tube gradué.

La méthode M. Bunsen exige une liqueur titrée d'iode et une liqueur titrée d'iodure de potassium.

Pour préparer la première, on ajoute à une dissolution concentrée d'iodure de potassium une quantité connue d'iode sec et pur. La solution d'iodure de potassium ne doit pas être colorée en brun par l'acide chlorhydrique. Si les degrés de la burette correspondent à $\frac{1}{4}$ centimètre cube, la solution iodurée est étendue de manière que chaque degré renferme $0^{gr},0025$ de l'iode employé.

L'iode du commerce contenant presque toujours des traces de chlore, il est nécessaire d'en apprécier la quantité dans la préparation de la solution titrée et de calculer le poids d'iode pur qui correspond à l'iode du commerce qu'on a employé.

La solution titrée d'iodure de potassium est préparée de manière qu'elle renferme 1 gramme d'iodure pour 10 centimètres cubes d'eau.

M. Bunsen dose avec ces liqueurs titrées un grand nombre de corps, tels que l'acide sulfureux, l'iode, l'acide sulfhydrique, le protochlorure d'étain, le chlore, le brome, un mélange de chlore et d'iode, de chlore et de brome, de chlorites et d'hypochlorites, les chromates, les chlorates, le peroxyde de plomb, de manganèse, de nickel, de cobalt, etc., les acides iodique, vanadique, sélénique, manganique, fer

rique, l'ozone, les composés de fer, l'acide arsénieux, etc.

L'iode, l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique et le protochlorure d'étain peuvent être dosés directement. Il n'en est pas de même des autres analyses dans lesquelles une opération préalable est indispensable. On décompose d'abord, à la température de l'ébullition, par l'acide chlorhydrique concentré, les corps qui cèdent de l'oxygène. Il se forme de l'eau et il se dégage du chlore qui, étant recueilli dans une dissolution d'iodure de potassium, met en liberté une quantité équivalente d'iode. On ajoute alors à la liqueur iodurée un volume connu d'acide sulfureux jusqu'à ce qu'elle se décolore ; puis on détermine l'excès d'acide sulfureux par la dissolution titrée d'iode après avoir ajouté de l'empois. On a ainsi l'acide sulfureux qui a été transformé en acide sulfurique par l'iode et la proportion d'acide sulfureux en excès. Comme on connaît le rapport de la liqueur titrée d'iode à celle de l'acide sulfureux, la quantité d'iode qui correspond à l'oxygène cédé permettra de calculer le dosage.

La méthode de M. Bunsen est appelée à rendre de grands services dans les laboratoires, mais elle ne nous paraît pas d'une application facile dans l'industrie. On a adressé à cette méthode des objections sérieuses : ainsi, on a fait remarquer que la volatilité et la facile oxydation de l'acide sulfureux doivent changer le titre de la liqueur normale, que l'acide sulfureux, étant en dissolution très étendue, ne peut réduire directement les corps, et qu'on est, par conséquent, obligé d'opérer cette réduction en distillant ces corps avec de l'acide chlorhydrique, et de mesurer le chlore dégagé. Ce sont là des inconvénients qu'une étude plus attentive fera disparaître.

Hyposulfite de soude du commerce.

L'hyposulfite de soude, qui est fréquemment employé dans la daguerréotypie, renferme du sulfate et du sulfite de soude. Pour apprécier la proportion de sulfate, on fait usage d'une dissolution titrée de chlorure de baryum et on opère, comme nous le dirons à l'article *Alcalimétrie*. Lorsque l'analyse est terminée, on retranche le sulfate de soude trouvé du poids du mélange, et la différence fait connaître la quantité de sulfite et d'hyposulfite de soude.

M. Schlagdenhauffen a imaginé une méthode particulière pour déterminer chacun de ces deux derniers sels. Elle consiste à dissoudre 10 grammes de sulfite et d'hyposulfite de soude bien desséchés dans 50 centimètres cubes d'eau, à y verser une solution normale d'acide sulfurique et à chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux. On aura la preuve certaine qu'il n'existe plus de sulfite et d'hyposulfite dans la liqueur, si un papier amidonné et imprégné d'iodate de potasse reste incolore. Les deux sels sont alors transformés en sulfates, et, pour en avoir la proportion, il suffit de lire sur la burette le nombre de divisions d'acide sulfurique normal employées. Par le calcul on trouvera la quantité de soude combinée avec l'acide sulfurique.

Voici maintenant comment l'auteur a essayé de résoudre le problème.

Si l'on connaît le poids de la soude du mélange, on pourra, au moyen de deux équations, déterminer le poids du sulfite et de l'hyposulfite de soude. En représentant par P le poids des deux sels, par a celui du sulfite de soude et par b celui de l'hyposulfite, on aura :

$$a + b = P.$$

Pour la seconde opération, on cherche une relation entre les équivalents de ces sels et leurs poids.

$$SO^2NaO : NaO :: a : a'.$$
$$S^2O^2NaO : NaO :: b : b'.$$

a' et b' indiquent le poids de la soude qui se trouve dans la quantité a de sulfite et b d'hyposulfite, et comme on peut connaître le poids de toute la soude que nous représentons par P′, $a' + b' = P'$, l'équation devient :

$$\frac{NaO}{SO^2,NaO}a \frac{NaO}{S^2O^2,NaO}b = P'$$

La résolution de ces deux équations permet de déterminer la valeur de a et b, c'est-à-dire les proportions de sulfite et d'hyposulfite qui forment le mélange.

Lorsque la dissolution renferme du sulfate de soude, on en retranche le poids de celui des trois sels, et le reste exprime le poids du sulfite et de l'hyposulfite de soude.

On peut également doser le sulfite et l'hyposulfite de soude à l'aide d'une dissolution titrée de permanganate de potasse acidulé par l'acide chlorhydrique, qui les transforme en sulfate de soude sans dégagement d'acide sulfureux.

Lorsque l'hyposulfite de soude ne renferme que du sulfate, l'acide sulfurique titré et le permanganate de potasse donnent immédiatement la proportion d'hyposulfite.

On peut aussi, dans ce cas, faire usage d'une dissolution titrée de perchlorure de fer, qui produit avec l'hyposulfite une coloration violette très prononcée ; lorsque cette coloration n'apparaît plus, on est certain que l'hyposulfite est transformé. Le nombre de divisions de la burette donne le poids de l'hyposulfite. Si 30 centimètres cubes de liqueur titrée correspondent, par exemple, à 1 gramme d'hyposulfite

de soude et si le sel essayé sous le même poids n'a exigé que 28 centimètres cubes, on trouvera le poids de l'hyposulfite par la proportion :

$$30 : 1 :: 28 : x = 0^{gr},933.$$

La formule suivante rend compte de l'action du perchlorure de fer sur l'hyposulfite de soude :

$$2(S^2O^2,NaO) + Fe^2Cl^3 = 2FeCl + NaCl + S^4O^5,NaO.$$

QUATRIÈME PARTIE.

SUBSTANCES MÉTALLIQUES.

CHAPITRE X.

ALCALIMÉTRIE.

ARTICLE PREMIER. — POTASSE DU COMMERCE.

On trouve dans le commerce plusieurs sortes de potasse, dont les plus importantes sont la potasse de Russie, de Toscane, d'Amérique, des Vosges, des mélasses de betterave, etc. C'est par la combustion du bois qu'on les obtient généralement ; les cendres, qui en proviennent, sont ensuite lessivées, et les liqueurs obtenues, étant évaporées dans des chaudières, laissent un résidu salin.

Dans quelques contrées, on fabrique la potasse avec la lie de vin qui contient une proportion considérable de bitartrate de potasse. La lie, soumise à une forte pression, est convertie en tourteaux aplatis que l'on incinère ensuite.

La potasse caustique, ou potasse rouge d'Amérique, se prépare en ajoutant aux lessives chaudes une quantité convenable de chaux éteinte en bouillie et en soutirant la solution de potasse caustique lorsque le carbonate de chaux s'est déposé. On évapore ensuite rapidement la liqueur jusqu'à siccité ; le résidu de l'évaporation est fondu, puis coulé dans des marmites en fonte. Après le refroidissement les produits sont déposés dans des fûts solides et bien cerclés.

Il existe dans le commerce d'autres produits connus sous le nom de potasse rouge d'Amérique et qui ne contiennent cependant que de la soude et des sels de soude. Pour les

préparer, on rend la soude caustique, on abaisse le degré alcalimétrique à environ 55 degrés et on colore la matière en rouge à l'aide du protoxyde de cuivre qui se forme dans la matière en fusion, en y ajoutant du sulfate de cuivre et en agitant la masse avec un morceau de bois.

Depuis plusieurs années on extrait la potasse et la soude des résidus des mélasses de betterave. Ces produits renferment une proportion considérable de carbonate de soude.

Les potasses du commerce sont des mélanges variables de potasse caustique, de carbonate de potasse, de sulfate de potasse, de chlorure de potassium, de carbonate de soude, d'oxydes de fer et de manganèse, de carbonate de chaux, de phosphate de chaux, d'alumine et d'acide silicique. Le sulfate de potasse et le chlorure de potassium n'ayant aucun effet utile, on les sépare quelquefois à l'aide de l'eau qui, étant employée en petite quantité, ne dissout que le carbonate de potasse et un peu de sulfate de potasse et de chlorure de potassium.

Nous donnons, dans le tableau suivant, la composition des potasses commerciales :

	Toscane.	Russie.	Amérique perlasse.	Amérique rouge.	Vosges.	SALIN des mélasses. Potasse épurée.	Soude extraite.
Sulfate de potasse....	13,47	14,11	14,38	15,32	38,84	1,197	0,896
Chlorure de potassium.	0,95	2,09	3,64	8,15	9,16	4,160	10,400
Carbonates de potasse.	74,10	69,61	71,38	68,04	38,63	76,440	7,410
Carbonates de soude..	3,00	3,09	2,31	5,85	4,17	16,330	59,000
Eau hygroscopique....	7,28	8,82	4,56	»	5,34	0,600	21,400
Substances insolubles et perte	1,20	2,28	2,73	2,64	3,80	1,149	0,894
Degrés alcalimétriques.	56°	53.1	54,4	55°	31,6	69,3	59,5

ARTICLE II. — SOUDES NATURELLES. — SOUDE ARTIFICIELLE. — CRISTAUX DE SOUDE.

L'industrie consomme des quantités considérables de carbonate de soude pour la fabrication du verre, des savons et du borax, pour la préparation des laques, des teintures et des chlorures désinfectants, pour le blanchîment des toiles et pour le lessivage des fils. L'emploi de la soude, beaucoup moins coûteux que celui de la potasse, au moins en France, a remplacé celle-ci dans plusieurs industries.

Les soudes naturelles s'obtiennent par l'incinération des plantes marines, telles que les fucus, les varechs, ou bien d'autres plantes que l'on trouve sur les bords de la mer, comme la barille et quelques espèces des genres *atriplex*, *chenopodium*, *salicornia*, etc. Les soudes naturelles sont désignées sous les noms de soudes d'Alicante, de Malaga, de Carthagène, d'Aigues-Mortes, de varech, etc. Celles d'Espagne sont plus estimées que les autres.

Il nous vient aussi d'Égypte, de Hongrie et d'Amérique, du carbonate de soude impur, qu'on nomme *natron*, et qui est fourni par l'évaporation de l'eau de certains lacs. Mais les soudes naturelles sont peu recherchées depuis que l'on prépare, par la méthode de Leblanc, du carbonate de soude artificiel. On sait qu'elle consiste à décomposer le sulfate de soude par la craie et le charbon. Cette découverte, une des plus belles des arts chimiques, a donné lieu à une industrie qui livre annuellement au commerce plus de 70 millions de kilogrammes de soude ou de sels de soude.

On appelle *soude artificielle brute* le produit que l'on obtient en chauffant au rouge, dans un fourneau à réverbère, un mélange de sulfate de soude anhydre, de craie desséchée et de charbon de terre pulvérisé en partie. La soude brute est d'un gris bleuâtre et marque environ 40 degrés à l'aréomètre.

Nous avons inscrit, dans le tableau suivant, la composition de trois échantillons de soude brute provenant de trois fabriques différentes.

Composition de la soude artificielle brute.

	SOUDE de Cheshire. (M. Brown.)	SOUDE de Newcastle. (M. Richardson.)	SOUDE de Cassel. (M. Unger.)
Carbonate de soude......	35,64	9,89	23,57
Soude caustique........	0,60	25,50 (hydraté).	11,12 (hydraté).
Aluminate de soude......	2,35	»	»
Sulfure de sodium.......	1,13	»	»
Chlorure de sodium......	1,91	0,60	2,54
Outremer............	0,29	»	»
Carbonate de chaux......	»	15,67	12,90
Oxysulfure de calcium....	29,17	35,57	34,76
Potasse caustique.......	6,30	»	»
Sable...............	4,28	0,44	2,02
Sulfure de fer..........	4,91	1,22	2,45
Sulfate de magnésie	3,74	»	»
Silicate de magnésie.....	»	0,88	4,74
Sulfate de soude........	1,16	3,64	1,99
Charbon	7,99	4,28	1,59
Eau hygrométrique......	0,70	2,17	2,40

La soude brute est employée pour la préparation des cristaux de soude, le blanchissage du linge et la fabrication du savon et des bouteilles en verre brun verdâtre. Le plus souvent on la purifie, en dissolvant le carbonate de soude dans l'eau et en évaporant la dissolution jusqu'à siccité. Le produit obtenu porte le nom de *sel de soude;* il renferme du sulfate de soude et du chlorure de sodium, et il marque ordinairment 80 degrés alcalimétriques.

Lorsqu'on veut avoir le produit qui est désigné dans le commerce sous le nom de *cristaux de soude*, on fait cristalliser deux fois le carbonate de soude ; on le débarrasse ainsi de presque tous les sels étrangers et on obtient un sel dont le degré alcalimétrique est toujours à peu près le même.

ARTICLE III. — OPÉRATIONS ALCALIMÉTRIQUES.

L'alcalimétrie est une opération qui a pour objet la détermination de la quantité réelle d'alcali contenue dans les potasses et les soudes du commerce.

Malgré les recherches de Home, de Richter, de Berthollet et de Vauquelin, l'industrie ne possédait aucune règle certaine pour déterminer la valeur des potasses et des soudes commerciales, avant le moyen pratique d'essai, que nous devons à Descroizilles, et qui a été le point de départ d'un grand nombre de procédés analogues.

§ 1. Procédé de Descroizilles (1).

Descroizilles, écartant les divers acides qu'on avait proposés avant lui, donna la préférence à l'acide sulfurique, par la raison, dit-il, qu'on le trouve partout à bon marché et dans un état de concentration toujours le même. Son procédé repose sur le fait que, lorsqu'on ajoute à une dissolution de potasse du commerce de l'acide sulfurique étendu, cet acide se combine avec l'alcali libre ou à l'état de carbonate ; aussitôt que l'alcali est saturé, si on verse encore de l'acide sulfurique, les réactifs colorés rougissent. Ainsi, il suffit de connaître la quantité d'acide sulfurique employée pour calculer la proportion de potasse ou de soude.

Alcalimètre de Descroizilles

Fig. 90.

Descroizilles employait un instrument désigné sous le nom d'*alcalimètre*. C'est un tube de verre à pied (fig. 90) de 20 à 25 centimètres de longueur et d'environ 15 millimètres de diamètre. Il contient de 70 à 75 centimètres cubes et l'échelle

(1) *Annales de chimie*, t. LX, p. 22.

alcalimétrique présente 100 degrés. L'extrémité supérieure est ouverte et munie d'un rebord saillant enduit de cire blanche.

Descroizilles préparait l'acide sulfurique normal avec 1 partie d'acide sulfurique du commerce, marquant 66 degrés à l'aréomètre de Baumé, et 9 parties d'eau, de sorte que 100 divisions de son alcalimètre correspondaient à 5 grammes d'acide sulfurique concentré.

Il se servait pour les essais alcalimétriques de sirop de violettes, de verres à boire et d'un agitateur en bois. Il opérait sur 5 grammes de potasse ou de soude dissoute dans 1 décilitre d'eau et il saturait l'alcali avec l'acide sulfurique normal contenu dans l'alcalimètre. Chaque division de l'alcalimètre, employée pour la saturation des 5 grammes de soude ou de potasse, représentait 1 centième de carbonate de potasse ou de carbonate de soude. Le degré alcalimétrique de Descroizilles ne correspond pas au degré centésimal; comme il opérait sur 5 grammes de potasse ou de soude, le degré alcalimétrique fait connaître seulement le nombre des divisions d'acide sulfurique normal employées pour les neutraliser.

Essai alcalimétrique des potasses.

On pèse 10 grammes de potasse, que l'on introduit dans un verre ou dans un vase à précipiter, on y ajoute environ 50 centimètres cubes d'eau et, à l'aide d'un agitateur, on facilite la dissolution. Lorsque la potasse est dissoute, on verse la liqueur dans l'alcalimètre que l'on achève de remplir avec de l'eau. On la remet encore dans le verre et l'on y ajoute une nouvelle mesure d'eau. On agite et, lorsque le dépôt est bien formé, on remplit l'alcalimètre de dissolution que l'on verse dans le vase à précipiter.

On remplit ensuite jusqu'au 0 l'alcalimètre de liqueur

d'épreuve que l'on fait tomber peu à peu dans le vase, qui contient la moitié de la dissolution alcaline. On agite et, lorsqu'on a vidé l'alcalimètre jusqu'à la ligne marquée 40, on touche avec l'agitateur une bande de papier rouge, qui doit devenir bleu, si la potasse n'est pas de qualité inférieure. Alors on ajoute goutte à goutte la liqueur acide jnsqu'à ce que le papier bleu devienne rouge. On relève ensuite l'alcalimètre, on lit le nombre de degrés et, d'après Descroizilles, on compte 1 degré de moins pour compenser, dit-il, l'excès de saturation. Ainsi, si l'on a noté 60 degrés, on n'en comptera que 59. Cela indique que la potasse à essayer exige pour sa saturation les $\frac{59}{100}$ de son poids d'acide sulfurique.

Descroizilles opérait également sur 5 grammes pour l'essai alcalimétrique des soudes.

§ 2. Procédé de Gay-Lussac (1).

Descroizilles opérait sur 5 grammes de potasse ou de soude, et 10 centimètres cubes de son acide sulfurique normal ne contenaient pas exactement 1 gramme d'acide réel. Gay-Lussac, tout en conservant le principe de Descroizilles, modifia son procédé, employa des instruments commodes et donna une grande précision aux essais alcalimétriques. Ainsi au lieu de prendre l'acide sulfurique concentré du commerce, il se servit d'acide sulfurique monohydraté, et, comme 5 grammes d'acide sulfurique ne saturent que 4^{gr},807 de potassse, il adopta ce dernier nombre. Il résulte, en effet, de la comparaison des équivalents de l'acide sulfurique monohydraté et de la potasse absolument pure et sans eau, que 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté correspondent à 4^{gr},807 de potasse.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXXIX, p. 337.

Si au lieu d'employer 5 grammes d'acide sulfurique pour saturer 4gr,807 de potasse, il n'en faut que 3 grammes, par exemple, c'est que la potasse essayée ne contient que 60 pour 100 de potasse pure et 40 pour 100 de matières étrangères. Par conséquent, un échantillon de potasse essayé sous le poids de 4gr,807, contient sur 100 kilogrammes autant de kilogrammes de potasse pure qu'il sature de centièmes d'acide. C'est ce que Gay-Lussac a nommé titre pondéral.

Nous allons décrire successivement, d'après le mémoire de Gay-Lussac, les diverses opérations de l'analyse alcalimétrique.

a. *Préparation de l'acide sulfurique normal.*

L'acide sulfurique monohydraté a une densité de 1,8427 à la température de 15 degrés centigrades. Si cet acide n'est pas suffisamment concentré, il faut le distiller dans une cornue de verre, dont le col est adapté sans bouchon à un récipient qui ne doit pas être refroidi. On introduit dans la cornue des fils de platine pour éviter les soubresauts qui peuvent la briser. Mais la rectification de l'acide sulfurique se fait beaucoup plus facilement et sans aucun danger, en chauffant latéralement la cornue à l'aide de la grille à double cavité de M. Lemercier. Si l'on fait bouillir l'acide distillé, pendant quelques minutes, dans une capsule de platine, et si l'on fait refroidir le liquide sous une cloche contenant de la chaux caustique, on aura de l'acide sulfurique parfaitement concentré.

Au lieu de le rectifier, il est préférable, pour les personnes qui ne sont pas familières avec les manipulations chimiques, de titrer l'acide sulfurique étendu d'eau avec le carbonate de potasse ou de soude pur. Ce moyen permet d'employer l'acide sulfurique du commerce.

On peut mesurer ou peser l'acide sulfurique. Gay-Lussac se servait d'une petite boule *a* surmontée d'un tube de quelques millimètres de diamètre intérieur et d'un petit entonnoir *b*. Cette boule contient 54,268 centimètres cubes jusqu'au trait circulaire, à la température de 15 degrés (fig. 91). On a ainsi un poids exact de 100 grammes. On fait facilement la mesure d'acide en se servant d'un petit tube effilé. On pourrait également employer une burette graduée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes pour mesurer l'acide.

Fig. 91.

Si l'on préfère avoir le poids de l'acide sulfurique, on pèse le petit ballon vide, puis à peu près rempli jusqu'au trait, et on complète le poids de 100 grammes. Cette pesée sert en même temps à reconnaître la densité de l'acide dont on fait usage.

Pour préparer l'acide sulfurique normal, on verse une certaine quantité d'eau dans un vase de la capacité de 1000 centimètres cubes (fig. 92), puis on y ajoute les 100 grammes d'acide sulfurique qu'on a pesés ou mesurés d'avance, on agite, on verse une nouvelle quantité d'eau, et, après le refroidissement, on achève de remplir d'eau le vase jusqu'au trait.



Fig. 92.

Si l'on préférait peser l'eau, il faudrait mêler 962,09 grammes de ce liquide à 15 degrés avec 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté.

Ainsi 50 centimètres cubes d'acide sulfurique normal contiennent 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté.

b. *Préparation de l'échantillon de potasse à essayer.*

Si l'on est pourvu de balances délicates, on peut opérer sur 4gr,807 de potasse, mais quand on ne possède que des balances ordinaires, Gay-Lussac recommande de peser un échantillon de 48gr,07 qu'on forme avec divers échantillons pris dans toute la masse. On peut ainsi faire, avec un seul échantillon, dix essais alcalimétriques, de sorte que si l'on manque un essai, on n'est pas obligé de recommencer toutes les opérations préparatoires.

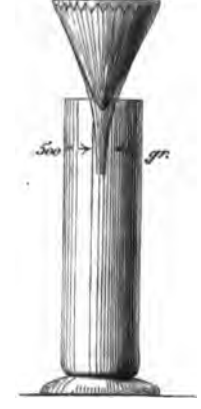


Fig. 93.

L'échantillon de potasse étant pesé, on l'introduit dans une éprouvette à pied (fig. 93) qui contient 500 centimètres cubes ou $\frac{1}{2}$ litre jusqu'au trait, on y verse 3 ou 4 décilitres d'eau, on agite et, lorsque la dissolution est faite, on lave l'agitateur, on ajoute de l'eau pour compléter le $\frac{1}{2}$ litre et l'on agite de nouveau.

Lorsque la potasse contient une quantité considérable de matières terreuses, le volume du dépôt modifierait celui de la dissolution, et il est nécessaire de le séparer par la filtration.

c. *Détermination du titre pondéral de la potasse du commerce.*

Lorsqu'on veut saturer la dissolution de potasse, on en prend la dixième partie avec la pipette (fig. 94), contenant 50 centimètres cubes jusqu'au trait. A cet effet, on la plonge dans la dissolution jusqu'au-dessus du trait, ou bien on la fait monter par aspiration et en posant l'index sur

l'orifice supérieur, on laisse écouler le liquide excédant. On vide ensuite la pipette dans le bocal dans lequel doit se faire la saturation (fig. 95). On place ce bocal au-dessus d'une feuille de papier blanc, afin de mieux apprécier les changements de couleur, et l'on y ajoute assez de teinture de tournesol pour donner à la dissolution une teinte bleue prononcée.

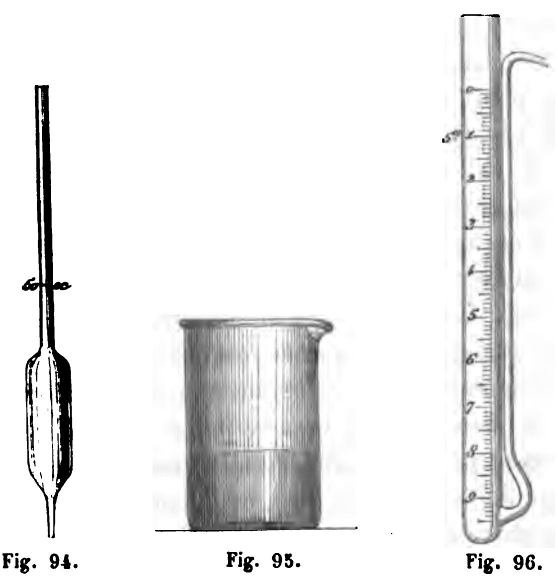


Fig. 94. Fig. 95. Fig. 96.

La préparation du papier de tournesol se fait en colorant le papier collé avec la teinture de tournesol; on le dessèche, puis on le coupe en petites bandes. Ce papier doit avoir une couleur bleue tendre. La teinture et le papier de tournesol prennent une couleur pelure d'oignon sous l'influence des acides et conservent leur couleur en présence des alcalis.

Après avoir coloré en bleu la dissolution de potasse par la teinture de tournesol, on remplit la burette (fig. 96) jusqu'à son zéro d'acide sulfurique normal. Cet instrument est

divisé en 100 demi-centimètres cubes qui représentent 50 centimètres cubes d'acide normal ou 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté. On verse peu à peu l'acide dans la liqueur alcaline à laquelle on imprime un mouvement circulaire. La couleur de la teinture de tournesol ne change pas d'abord et l'acide carbonique, au lieu de se dégager, forme du bicarbonate de potasse avec le carbonate dissous. Lorsque la saturation est effectuée aux $\frac{11}{20}$, l'acide carbonique se dégage et la liqueur prend une teinte d'un *rouge vineux* produite par l'acide carbonique. On continue à ajouter l'acide avec précaution pour ne pas dépasser le terme de saturation; aussitôt que l'effervescence devient faible, on ne verse plus qu'une ou deux gouttes à la fois et l'on fait de temps en temps un trait sur un papier bleu de tournesol avec une baguette de verre qu'on a plongée dans la liqueur. Les traits, rouges d'abord, reprennent leur couleur primitive tant que la réaction acide est produite par l'acide carbonique, mais aussitôt qu'on a dépassé le point de saturation, la liqueur prend une teinte pelure d'oignon et le trait rouge devient persistant. Gay-Lussac conseille de faire une ou deux additions d'acide de deux gouttes chacune, afin de mieux saisir le point de saturation. Alors on lit sur la burette le nombre de divisions ou de centièmes d'acide normal employés, et du nombre observé on retranche autant de quarts de centièmes qu'on a de traits rouges persistants, plus 1. Il faut, en effet, de 6 à 10 gouttes, selon le diamètre du bec de la burette, pour faire une division. D'un autre côté, on sait, par expérience, que la quantité de sulfate de potasse, qui se forme pendant la saturation de la potasse, retarde la réaction de l'acide libre sur la teinture de tournesol. Deux gouttes ne suffisent pas pour le rougir; il en faut une troisième.

Ordinairement, on recommence l'essai deux ou trois fois; la seconde expérience exige beaucoup moins de temps et peut être faite avec plus de précision.

Si au lieu d'opérer sur le carbonate de potasse, on avait une dissolution de potasse caustique ou de bicarbonate de potasse, dans le premier cas, la couleur du tournesol ne passerait au rouge que vers la fin de la saturation, et, dans le deuxième cas, le tournesol virerait au rouge vineux après avoir ajouté un vingtième d'acide sulfurique, et persisterait jusqu'au moment où la saturation est effectuée.

Le procédé de Gay-Lussac donne, à 3 ou 4 millièmes près, le titre réel de la potasse du commerce.

Si l'on voulait déterminer le titre d'une dissolution de potasse, on en prendrait 50 centimètres cubes, que l'on saturerait, à l'aide du procédé ordinaire, par l'acide sulfurique normal. Si le titre est 0,40, par exemple, on aura la quantité de potasse pure contenue dans 50 centimètres cubes en multipliant $4^{gr},807 \times 0,40 = 1,923$, et pour 1 litre $38^{gr},460$.

On ne doit pas confondre le titre pondéral d'un alcali avec le titre alcalimétrique. Le premier exprime, par les divisions de la burette, la quantité de potasse pure contenue dans la potasse du commerce; le second donne le nombre de centièmes d'un acide constant saturé par le même poids d'alcali. Ainsi, on emploie 5 grammes d'acide sulfurique concentré et 5 grammes de potasse. Dans le commerce, on appelle degré de potasse ou de soude la quantité d'alcali qui sature 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré. Si l'on a employé, par exemple, 50 centièmes d'acide normal pour la saturation, ce titre indique que 100 kilogrammes de potasse impure contiennent la quantité de potasse pure nécessaire pour saturer 50 kilogrammes d'acide sulfurique concentré.

d. *Essai des cendres.*

Les cendres contenant une quantité considérable de matières terreuses, le procédé ordinaire ne doit pas être employé pour déterminer leur richesse en alcali. On fait bouillir pendant quelques minutes 48^{gr},07 de cendres dans 250 centimètres cubes d'eau environ, on décante et l'on filtre. On répète cette opération deux ou trois fois, mais avec une quantité moindre d'eau, et, après le refroidissement du liquide filtré, on complète le volume de 500 centimètres cubes avec de l'eau qu'on jette sur le résidu et que l'on filtre. La saturation de la potasse se fait par le procédé ordinaire, mais comme les cendres sont peu riches en alcali, il convient d'opérer sur deux pipettes de dissolution et l'on divise par 2 le titre observé.

e. *Détermination du titre pondéral de la soude du commerce.*

La détermination du titre pondéral de la soude du commerce, des sels de soude, des cristaux de soude, etc., se fait par le procédé que nous venons de décrire. Seulement, l'équivalent de la soude étant moins élevé que celui de la potasse, il faut moins de soude pour saturer la même quantité d'acide sulfurique monohydraté. En effet, un équivalent de soude se combine, comme la potasse, avec un équivalent d'acide sulfurique pour former un sel neutre ; en d'autres termes, 387,17 de soude, au lieu de 588,93 de potasse, forment, avec 500 d'acide sulfurique anhydre ou 612,50 d'acide sulfurique monohydraté, du sulfate neutre de soude. Il suffira donc, pour avoir la quantité de soude qui correspond à 4^{gr},807 de potasse, d'établir la proportion suivante :

$$612{,}50 : 387{,}17 :: 5 : x \;\ldots\; x = 3^{gr}{,}160.$$

3^{gr},160 de soude pure exigent donc pour leur saturation 5 grammes d'acide sulfurique monohydraté ou 50 centimètres cubes d'acide sulfurique normal.

Pour faire l'essai de la soude du commerce, on en pèse 31^{gr},600, que l'on dissout dans l'eau de manière à obtenir $\frac{1}{2}$ litre de dissolution. On prend ensuite, avec la pipette, la dixième partie de cette liqueur, c'est-à-dire 50 centimètres cubes, et la saturation se fait suivant le procédé qui est employé pour la détermination du titre pondéral de la potasse. Lorsque la saturation est achevée, on lit sur la burette combien on a versé de centièmes d'acide, et, après avoir retranché de ce nombre autant de quarts de centième qu'on a de traits rouges persistants, plus un, l'acide employé donnera le titre de la soude. Si, par exemple, la soude essayée n'a exigé pour sa saturation que 50 divisions de la burette alcalimétrique, c'est qu'elle ne contient que 50 pour 100 de soude réelle.

Dans le commerce, la soude est titrée absolument comme la potasse ; on opère sur 48^{gr},07, au lieu de 31^{gr},600, et l'on obtient, on le comprend, un degré alcalimétrique beaucoup trop élevé qui ne donne pas la quantité en centièmes de soude pure. Il est regrettable qu'une semblable confusion ait lieu et que l'industrie n'applique pas rigoureusement le procédé si facile et si précis de Gay-Lussac.

Ce procédé est d'une exactitude parfaité, lorsque la soude du commerce ne contient que de la soude caustique ou à l'état de carbonate, mais quelquefois elle renferme des sulfures, des sulfites et des hyposulfites qui, étant décomposés, comme les carbonates, par l'acide sulfurique, rendent l'essai alcalimétrique très défectueux. Pour obtenir des résultats exacts, Gay-Lussac et Welter ont proposé de mêler 10 grammes de sel de soude à essayer avec du chlorate de potasse, et de chauffer le mélange dans une

capsule de platine ou de porcelaine jusqu'au rouge obscur. Le chlorate se transforme en chlorure de potassium, et les sulfites, ainsi que les sulfures, en sulfates. On n'a plus alors dans le mélange que des sels neutres inertes qui n'apportent aucun obstacle à la détermination du titre de la soude, et la quantité d'acide sulfurique employée indiquera réellement la quantité de carbonate de soude. Ce moyen est d'une exécution facile.

Si l'on veut apprécier la quantité de soude caustique que contient la soude artificielle du commerce, on traite celle-ci par une dissolution de chlorure de baryum, qui produit du carbonate de baryte insoluble et une quantité de baryte proportionnelle au poids de la soude caustique. On filtre, on lave et l'on précipite par un courant d'acide carbonique la baryte qui se trouve dans la liqueur filtrée, et le poids du carbonate de baryte obtenu donnera celui de la soude libre.

Détermination du sulfate de potasse contenu dans la potasse du commerce.

Dans quelques industries on peut remplacer la potasse par le sulfate de potasse et le chlorure de potassium ; il est donc utile de déterminer la quantité de chacun de ces sels contenue dans la potasse du commerce.

Gay-Lussac a proposé d'employer une dissolution titrée de chlorure de baryum pour le dosage du sulfate de potasse. Le volume de solution nécessaire pour précipiter complétement l'acide sulfurique fait connaître la proportion de sulfate de potasse et, par conséquent, la quantité de potasse qu'il contient.

Pour préparer la dissolution normale de chlorure de baryum, on dissout 100 grammes de ce sel cristallisé et desséché à l'air dans 375gr,13 d'eau, ou bien encore on

introduit 248gr,435 de chlorure de baryum dans un ballon de 1000 centimètres cubes, on y verse de l'eau, on agite et enfin on ajoute assez d'eau pour obtenir le volume de 1 litre. Cette dissolution, faite à 15 degrés, a une densité de 1,181. Elle est préparée de manière qu'elle est entièrement décomposée par un volume égal d'acide sulfurique titré; le nombre de divisions de la burette que l'on a employées pour décomposer 4gr,807 de potasse du commerce, représente le nombre de kilogrammes de potasse pure contenue dans 100 kilogrammes de la potasse que l'on a essayée. Ainsi, si l'on a employé 15 divisions pour précipiter exactement 4gr,807 de potasse du commerce, c'est qu'elle renferme 15 pour 100 de potasse pure à l'état de sulfate de potasse. On trouvera ensuite, par un calcul bien simple, la quantité de sulfate de potasse qui correspond à ce chiffre.

Pour doser le sulfate de potasse, on dissout 48gr,07 de potasse du commerce dans une quantité suffisante d'eau pour faire un demi-litre de dissolution, puis, avec une pipette de la capacité de 50 centimètres cubes, on en prend la dixième partie que l'on met dans un bocal. On y ajoute une quantité suffisante d'acide azotique ou d'acide chlorhydrique purs, de manière à rougir la teinture de tournesol, et, après avoir rempli la burette de dissolution normale de chlorure de baryum, on la verse goutte à goutte dans la solution de potasse. Il se forme du sulfate de baryte qui se précipite. On continue à verser la liqueur d'épreuve jusqu'au moment où on ne peut plus s'apercevoir qu'elle y produit du trouble. Alors on filtre une petite quantité de liqueur à laquelle on ajoute une ou deux gouttes de chlorure de baryum; si elle ne se trouble pas, il faut recommencer l'essai; si, au contraire, elle se trouble encore on ajoute une nouvelle quantité de liqueur d'épreuve, on réunit à la

dissolution celle qui se trouve sur le filtre, on agite et on filtre une seconde fois, en ayant le soin de ne pas essayer les premières portions. On répète ces opérations jusqu'à ce qu'une ou deux gouttes de dissolution de chlorure de baryum ne déterminent plus aucun précipité.

Lorsqu'on est obligé de faire un nouvel essai, ces tâtonnements ne sont pas nécessaires; on peut alors verser de suite dans la solution de potasse une quantité de chlorure de baryum presque égale à celle qui avait été employée dans le premier essai.

Si l'on avait à déterminer le titre du bisulfate de potasse, on se servirait du procédé que nous venons de décrire. Mais pour connaître l'acide en excès, on prendrait une nouvelle pipette de solution de bisulfate de potasse et on la saturerait avec une liqueur titrée de carbonate de potasse. Celle-ci se prépare en dissolvant 70^{gr},506 de carbonate de potasse desséché au rouge sombre dans une quantité d'eau telle que la liqueur forme $\frac{1}{2}$ litre. Un volume de cette dissolution sature exactement un volume égal d'acide sulfurique normal. Supposons que le premier essai fait avec le chlorure de baryum ait donné un titre de 55, et que l'on ait employé dans le second essai 25 centièmes de carbonate de potasse, on aura la valeur en potasse du bisulfate de potasse, en retranchant 25 de 55 = 30.

Si l'on voulait doser à la fois le carbonate de potasse, le sulfate de potasse et le chlorure de potassium contenus dans la potasse du commerce, le premier serait dosé à l'aide de l'acide sulfurique normal, le deuxième par le chlorure de baryum titré et le chlorure de potassium, au moyen d'une dissolution normale d'azotate d'argent. Le carbonate de potasse doit être saturé par l'acide azotique pour le dosage du sulfate de potasse et du chlorure de potassium.

g. *Analyse d'un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.*

Le procédé imaginé par Gay-Lussac pour l'analyse d'un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium, repose sur l'abaissement de température produit par chacun de ces deux chlorures. Ainsi, 50 grammes de sel marin dissous dans 200 grammes d'eau produisent un abaissement de température de 1°,9, tandis que la même quantité de chlorure de potassium détermine un abaissement de 11°,4.

Voici le procédé indiqué par Gay-Lussac : On dissout dans l'eau 100 grammes du mélange qu'on veut analyser, on filtre, on lave, on fait évaporer jusqu'à siccité, et le poids du résidu donne la quantité de matière saline pure contenue dans 100 kilogrammes du mélange. On pèse 50 grammes de ce résidu salin et on les dissout rapidement dans 200 grammes d'eau contenus dans un vase de verre de la capacité d'environ 320 centimètres cubes. L'eau et le sel doivent être à la même température. On plonge un thermomètre dans la liqueur et on imprime au vase un mouvement circulaire très rapide. Le thermomètre baisse rapidement, et on note le degré le plus bas auquel il parvient. On cherche ensuite dans la table suivante la quantité de chlorure de potassium correspondante à l'abaissement de température observé.

Table de Gay-Lussac, donnant en centièmes la quantité de chlorure de potassium, correspondante aux abaissements de température dans un mélange de sel marin et de chlorure de potassium.

Abaissement de température.	Chlorure de potassium.	Abaissement de température.	Chlorure de potassium.	Abaissement de température.	Chlorure de potassium.	Abaissement de température.	Chlorure de potassium.
°		°		°		°	
1,9	0,00	4,3	25,26	6,7	50,57	9,1	75.79
2,0	1,05	4,4	26,31	6,8	51,58	9,2	76,84
2,1	2,10	4,5	27,37	6,9	52,63	9,3	77,89
2,2	3,16	4,6	28,42	7,0	53,68	9,4	78,95
2,3	4,21	4,7	29,47	7,1	54,74	9,5	80,00
2,4	5,26	4,8	30.53	7.2	55,79	9,6	81,05
2,5	6,31	4,9	31,58	7,3	56,84	9,7	82,10
2,6	7,37	5,0	32,63	7,4	57,89	9,8	83,16
2,7	8,42	5,1	33,68	7,5	58,95	9,9	84,21
2,8	9,47	5,2	34,74	7,6	60,00	10,0	85,26
2,9	10,53	5,3	35,79	7,7	61,05	10,1	86,31
3,0	11,58	5,4	36,84	7,8	62,10	10,2	87,37
3,1	12,63	5,5	37,89	7,9	63,16	10,3	88,40
3,2	13,68	5,6	38,95	8,0	64,21	10,4	89,47
3,3	14,74	5,7	40,00	8,1	65,26	10,5	90,53
3,4	15,79	5,8	41,05	8,2	66,31	10,6	91,58
3,5	16,84	5,9	42,10	8,3	67,37	10,7	92,63
3,6	17,89	6,0	43,16	8,4	68,42	10,8	93,68
3,7	18,95	6,1	44,21	8,5	69,47	10,9	94,74
3,8	20,00	6,2	45,26	8,6	70,53	11,0	95,79
3,9	21,05	6,3	46,31	8,7	71,58	11,1	96,84
4,0	22,10	6,4	47,37	8,8	72,63	11,2	97,89
4,1	23,16	6,5	48,42	8,9	73,68	11,3	98,95
4,2	24,21	6,6	49,47	9,0	74,74	11,4	100,00

h. *Analyse d'un mélange de carbonate de potasse et de carbonate de soude.*

L'analyse de ce mélange peut se faire par une méthode semblable à celle que Gay-Lussac a employée pour le dosage du chlorure de potassium. A cet effet, on décompose ces deux sels par l'acide chlorhydrique, on fait évaporer jusqu'à siccité, on calcine le résidu, on dissout dans 200 grammes d'eau 50 grammes du mélange, et on détermine l'abaissement de température. Si la température de

l'eau avant l'expérience était 18 degrés, et après la dissolution des chlorures 13 degrés, la différence 5 donnerait, en consultant la table précédente, 32,63 pour 100 de chlorure de potassium, et 67,37 de sel marin. On transforme ensuite, par le calcul, ces chlorures en carbonates.

i. *Analyse de l'azotate de potasse.*

Outre les procédés que nous avons fait connaître, on peut employer pour le dosage de l'azotate de potasse la méthode alcalimétrique. On mêle 4^{gr},807 d'azotate de potasse avec la moitié de son poids de charbon de bois et trois ou quatre parties de sel marin qui modère l'action du charbon sur le nitre. On calcine le mélange, et il se forme du carbonate de potasse qui reste mêlé au chlorure de sodium qu'on a ajouté. Après le refroidissement, on dissout le résidu dans l'eau et on le sature par l'acide sulfurique normal. Le nombre de divisions de la burette qui représentent le volume d'acide employé à la saturation, indique la proportion de potasse contenue dans le nitre qu'on veut essayer. On aura la quantité d'azotate de potasse qui correspond à la potasse fournie par l'expérience, en établissant la proportion suivante :

$$590,00 : 1265,00 :: a : b.$$

590,00 représentent l'équivalent de la potasse ; 1265,00 celui de l'azotate de potasse, *a* les centièmes de potasse pure et *b* les centièmes d'azotate de potasse.

On analyse l'azotate de soude comme l'azotate de potasse ; seulement, au lieu de 4^{gr},807 d'azotate de potasse, on opère sur 3^{gr},185 d'azotate de soude.

j. *Essai des sels de varech.*

Gay-Lussac a fait connaître dans son mémoire *Sur l'essai des potasses du commerce*, un procédé exact pour

analyser en quelques heures les sels de varech qui sont principalement formés de sel marin, de chlorure de potassium, de sulfate de potasse et d'une petite quantité de carbonate de soude, d'iodure de potassium et d'hyposulfite de potasse.

Pour doser le sel marin, le chlorure de potassium et le sulfate de potasse, on prend 48gr,07 de sels de varech que l'on dissout dans de l'eau, de manière à obtenir un demi-litre de liqueur; on sature 50 centimètres cubes de cette liqueur par une quantité suffisante d'acide azotique, et l'on précipite l'acide sulfurique à l'aide d'une dissolution titrée de chlorure de baryum. Si l'on a employé 15 divisions de liqueur d'épreuve, le sel de varech renferme 15 pour 100 de potasse qui donnent, d'après la table, 27,74 pour 100 de sulfate de potasse.

Après cette opération, on procède au dosage du chlorure de potassium et du chlorure de sodium, en précipitant l'acide sulfurique du sulfate de potasse par le chlorure de baryum, en filtrant et en faisant évaporer jusqu'à siccité. Le résidu est entièrement formé de chlorure de potassium et de chlorure de sodium, dont on fera l'analyse par le procédé que nous avons décrit. Mais les chiffres obtenus doivent être réduits, par la raison que le sulfate de potasse se transforme en chlorure de potassium sous l'influence du chlorure de baryum. 27,74 de sulfate de potasse correspondent à 23,71 de chlorure de potassium, et 100 parties de sels de varech sont ainsi réduites à 95,97, après la décomposition du sulfate de potasse. Il faudra diminuer dans le rapport de 100 à 95,97 les quantités de chlorure de potassium et de chlorure de sodium données par l'expérience. On retranche ensuite de la quantité totale de chlorure de potassium le chiffre qui représente le chlorure de potassium produit par la décomposition du sulfate, et l'on a le chlorure de potassium qui préexistait dans les sels de varech.

L'analyse des sels de varech a donné à Gay-Lussac, en moyenne, les résultats suivants :

Sulfate de potasse............	19	
Chlorure de potassium........	25	= 29 sulfate de potasse.
Sel marin..................	56	
	100	

Gay-Lussac a fait remarquer qu'il serait possible que l'acide sulfurique fût combiné avec la soude, et le potassium avec le chlore ; mais les résultats de l'analyse seraient les mêmes ; en effet, un mélange à proportions équivalentes de sulfate de soude et de chlorure de potassium, agit comme les mêmes sels transformés en sulfate de potasse et en chlorure de sodium.

k. *Analyse des savons*

Pour déterminer la proportion de potasse contenue dans les savons, on en prend $48^{gr},07$, et l'on brûle la matière grasse dans une capsule de platine. La potasse se transforme en carbonate de potasse dont on reconnaît la quantité par un essai alcalimétrique. Les savons verts ou mous contiennent 10 pour 100 de potasse, 45 pour 100 d'eau, et 45 pour 100 d'acides gras. Le dosage de l'eau se fait en desséchant à 100 degrés une quantité connue de savon, et celui des acides gras en décomposant le savon par un acide soluble, et en recueillant avec soin les acides gras qui nagent à la surface du liquide.

L'analyse du savon de soude se fait par le même procédé ; on opère, comme on l'a déjà dit, sur $31^{gr},600$ de savon. Les savons marbrés renferment, en moyenne, 6 pour 100 de soude, 60 pour 100 d'acides gras, et 34 pour 100 d'eau.

l. *Tables alcalimétriques.*

Nous donnons dans la table suivante, dressée par Gay-Lussac, le titre pondéral de la potasse en kilogrammes,

les degrés alcalimétriques correspondants et les quantités d'hydrate de potasse, de carbonate de potasse, de chlorure de potassium et de sulfate de potasse. La différence du titre pondéral en potasse de ces composés et des quantités correspondantes inscrites dans chaque colonne donne le poids des principes combinés avec la potasse. Ainsi, 14^{kil},67 de carbonate de potasse, dont le titre pondéral est 10, contiennent 4^{kil},67 d'acide carbonique.

Titre pondéral en potasse.	Degrés alcalimétriques du commerce.	Potasse hydratée.	Carbonate de potasse.	Chlorure de potassium.	Sulfate de potasse.
1	1,04	1,19	1,47	1,58	1,85
2	2,08	2,38	2,93	3,16	3,70
3	3,12	3,58	4,40	4,74	5,55
4	4,16	4,76	5,87	6,32	7,40
5	5,20	5,95	7,33	7,90	9,25
6	6,24	7,14	8,80	9,49	11,10
7	7,28	8,33	10,27	11,07	12,95
8	8,32	9,52	11,73	12,65	14,80
9	9,36	10,72	13,20	14,23	16,65
10	10,40	11,91	14,67	15,81	18,50
11	11,44	13,10	16,13	17,39	20,35
12	12,48	14,29	17,60	18,97	22,19
13	13,52	15,48	19,07	20,55	24,04
14	14,56	16,67	20,53	22,13	25,89
15	15,60	17,86	22,00	23,71	27,74
16	16,64	19,05	23,47	25,29	29,59
17	17,68	20,24	24,93	26,87	31,44
18	18,72	21,43	26,40	28,46	33,29
19	19,76	22,62	27,87	30,04	35,14
20	20,80	23,81	29,33	31,62	36,99
21	21,84	25,00	30,80	33,20	38,84
22	22,88	26,19	32,27	34,78	40,69
23	23,92	27,38	33,73	36,36	42,54
24	24,96	28,57	35,20	37,94	44,39
25	26,00	29,76	36,67	39,52	46,24
26	27,04	30,96	38,13	41,10	48,09
27	28,08	32,15	39,60	42,68	49,94
28	29,12	33,34	41,07	44,26	51,79
29	30,16	34,53	42,53	45,84	53,64
30	31,20	35,72	44,00	47,43	55,49
31	32,24	36,91	45,47	49,01	57,34
32	33,28	38,10	46,94	50,59	59,19
33	34,32	39,29	48,40	52,17	61,04
34	35,37	40,48	49,87	53,75	62,88
35	36,41	41,67	51,34	55,33	64,73

Titre pondéral en potasse.	Degrés alcalimétriques du commerce.	Potasse hydratée.	Carbonate de potasse.	Chlorure de potassium	Sulfate de potasse.
36	37,45	42,86	52,80	56,91	65,58
37	38,49	44,05	54,27	58,49	68,43
38	39,53	45,24	55,74	60,07	70,28
39	40,57	46,43	57,20	61,65	72,13
40	41,61	47,62	58,67	63,23	73,98
41	42,65	48,81	60,14	64,81	75,83
42	43,69	50,00	61,60	66,40	77,68
43	44,73	51,20	63,07	67,98	79,53
44	45,77	52,39	64,54	69,56	81,38
45	46,81	53,58	66,00	71,14	83,23
46	47,85	54,77	67,47	72,72	85,08
47	48,89	55,96	68,94	74,30	86,93
48	49,93	57,15	70,40	75,88	88,78
49	50,97	58,34	71,87	77,46	90,63
50	52,01	59,53	73,34	79,04	92,48
51	53,05	60,72	74,80	80,62	94,33
52	54,09	61,91	76,27	82,20	96,18
53	55,13	63,10	77,74	83,79	98,03
54	56,17	64,29	79,20	85,37	99,88
55	57,21	65,48	80,67	86,95	
56	58,25	66,67	82,14	88,53	
57	59,29	67,86	83,60	90,11	
58	60,33	69,05	85,07	91,69	
59	61,37	70,25	86,54	93,27	
60	62,41	71,44	88,00	94,85	
61	63,45	72,63	89,47	96,43	
62	64,49	73,82	90,94	98,01	
63	65,53	75,01	92,40	99,59	
64	66,57	76,20	93,87		
65	67,61	77,39	95,34		
66	68,65	78,58	96,80		
67	69,69	79,77	98,27		
68	70,73	80,96	99,74		
69	71,77	82,15			
70	72,81	83,34			
71	73,85	84,53			
72	74,89	85,72			
73	75,93	86,91			
74	76,97	88,10			
75	78,01	89,29			
76	79,05	90,49			
77	80,09	91,68			
78	81,13	92,87			
79	82,17	94,06			
80	83,21	95,25			
81	84,25	96,44			
82	85,29	97,63			
83	86,33	98,82			
84	87,37	100,01			

Gay-Lussac a également dressé les tables suivantes pour faciliter la transformation réciproque du chlorure de potassium, du carbonate de potasse, et du sulfate de potasse.

Titre alcalimétrique.	Titre pondéral en potasse.	Carbonate de potasse.	Chlorure de potassium.	Sulfate de potasse.
1 vaut	0,96	1,41	1,52	1,78
2	1,92	2,82	3,04	3,56
3	2,88	4,23	4,56	5,33
4	3,85	5,64	6,08	7,11
5	4,81	7,05	7,60	8,89
6	5,77	8,46	9,12	10,67
7	6,73	9,87	10,64	12,45
8	7,69	11,28	12,16	14,23
9	8,65	12,69	13,68	16,00
10	9,61	14,10	15,20	17,78

Carbonate de potasse.	Chlorure de potassium.	Sulfate de potasse.	Titre pondéral en potasse.	Titre alcalimétrique.
1 vaut	1,08	1,26	0,68	0,71
2	2,16	2,52	1,36	1,42
3	3,23	3,78	2,05	2,13
4	4,31	5,04	2,73	2,84
5	5,39	6,30	3,41	3,55
6	6,47	7,57	4,09	4,25
7	7,54	8,83	4,77	4,96
8	8,62	10,09	5,45	5,67
9	9,70	11,35	6,14	6,38
10	10,78	12,61	6,82	7,09

Chlorure de potassium.	Carbonate de potasse.	Sulfate de potasse.	Titre pondéral en potasse.	Titre alcalimétrique.
1 vaut	0,93	1,17	0,63	0,66
2	1,86	2,34	1,26	1,32
3	2,78	3,51	1,90	1,97
4	3,71	4,68	2,53	2,63
5	4,64	5,85	3,16	3,29
6	5,57	7,02	3,80	3,95
7	6,49	8,19	4,43	4,61
8	7,42	9,36	5,06	5,26
9	8,35	10,53	5,69	5,92
10	9,28	11,70	6,33	6,58

Sulfate de potasse.	Carbonate de potasse,	Chlorure de potassium.	Titre pondéral en potasse.	Titre alcalimétrique.
1 vaut	0,79	0,85	0,54	0,56
2	1,51	1,71	1,08	1,12
3	2,38	2,56	1,62	1,69
4	3,17	3,42	2,16	2,25
5	3,97	4,27	2,70	2,81
6	4,76	5,13	3,24	3,37
7	5,55	5,98	3,78	3,94
8	6,34	6,84	4,33	4,50
9	7,94	7,69	4,87	5,06
10	7,93	8,55	5,40	5,62

§ 2. Essai des potasses par le natromètre de M. Pesier et le potassimètre de M. Henry.

M. Pesier, de Valenciennes, a proposé d'essayer les potasses à l'aide d'un instrument qu'il a désigné sous le nom de *natromètre*. Cette méthode repose sur les faits suivants : Une solution saturée de sulfate de potasse possède, à la même température, une densité toujours constante. Le sulfate de soude augmente progressivement avec la densité de cette dissolution ; il augmente en même temps la solubilité du sulfate de potasse.

L'essai par le procédé de M. Pesier se compose de trois opérations :

1° De la conversion de tous les sels en sulfates ;

2° De la neutralisation et de la saturation ;

3° De l'appréciation de la soude par le natromètre.

Pour transformer tous les sels en sulfates, on fait dissoudre 50 grammes de potasse dans le moins d'eau possible, on filtre et on lave avec soin, puis on y ajoute un excès d'acide sulfurique, et l'on fait évaporer dans une capsule de porcelaine jusqu'à fusion tranquille.

Après le refroidissement de la capsule, on dissout la masse dans une petite quantité d'eau (moins de 300 centi-

mètres cubes), on met la solution dans un flacon et on neutralise l'excès d'acide par une dissolution concentrée de carbonate de potasse pur. La liqueur étant neutralisée, on obtient une solution saturée de sulfate de potasse à la température de l'atmosphère. On filtre alors dans une éprouvette à pied de la capacité de 300 centimètres cubes (fig. 97), et pour compléter ce volume, on lave sur le filtre le dépôt de sulfate de potasse avec une solution saturée du même sel, qu'il faut avoir en réserve.

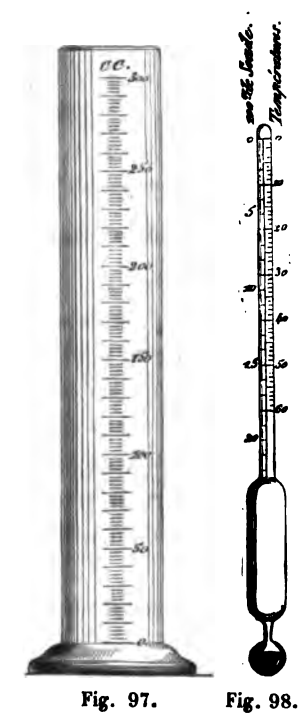


Fig. 97. Fig. 98.

Après avoir mêlé les diverses couches de liqueur filtrée, on y plonge un aréomètre que M. Pesier nomme natromètre, et qui est destiné, comme son nom l'indique, à apprécier la quantité de soude (fig. 98). Cet instrument porte deux échelles : l'une indique la température, c'est-à-dire qu'elle fait connaître, à chaque degré du thermomètre centigrade, le point d'affleurement dans une solution saturée de sulfate de potasse pur; l'autre représente des centièmes de soude.

Les zéros des deux échelles coïncident; aussi, si l'expérience se fait à 0 de température, on aura directement la quantité de soude. Il n'en est pas de même pour les températures plus élevées. On retranche alors du nombre trouvé le chiffre de la température à laquelle la saturation a eu lieu, et l'on voit en regard, du reste, le nombre de centièmes de soude.

Ainsi, la température étant de 20 degrés, si le natromètre affleure à 59, on retranche 20 de 59, et l'on trouve en regard de 39 que la potasse contient 13 pour 100 d'oxyde de sodium.

Le procédé que M. Henry a proposé pour apprécier le mélange des potasses du commerce avec les sels de soude, est fondé sur la propriété que présente l'acide perchlorique de former avec la potasse un sel insoluble dans l'alcool. Lorsqu'on dissout dans l'alcool l'acétate de potasse, et qu'on y ajoute du perchlorate de soude très soluble dans ce liquide, on sépare entièrement la potasse.

On prépare le perchlorate de soude par le procédé de Sérullas. Pour cela, on transforme d'abord le chlorate de potasse en perchlorate, à l'aide de la chaleur, et l'on décompose celui-ci par un courant d'acide fluosilicique. L'acide perchlorique qui en résulte est saturé par une dissolution de carbonate de soude. On concentre le perchlorate de soude en consistance de sirop, on l'étend de son poids environ d'alcool à 90 degrés centésimaux, on chauffe doucement et l'on filtre.

La solution alcoolique de perchlorate de soude est titrée de manière que chaque degré de l'instrument, divisé en 100 parties égales, représente $\frac{1}{100}$ de carbonate de potasse pur.

La potasse doit être transformée en acétate de potasse, que l'on dissout dans l'alcool afin de séparer les autres sels de potasse.

Fig. 99.

Le potassimètre (fig. 99) se compose d'un tube de verre *ad* de 60 centimètres de longueur et de 4 millimètres de diamètre. L'extrémité supérieure est terminée

par un entonnoir en verre, et l'extrémité inférieure par un robinet en cuivre qui est adapté au tube au moyen d'un bouchon enduit de cire à cacheter. Ce tube est fixé le long d'une échelle *ff*, divisée en 100 parties. Le pied *g* supporte l'échelle et le tube ; celui-ci est placé au-dessus du vase *e*, contenant le sel de potasse que l'on veut essayer. Le tube gradué contient entre *bc* la solution titrée de perchlorate de soude dont chaque degré correspond à $\frac{1}{100}$ de carbonate de potasse pur.

Pour faire cet essai, on prend 50 grammes de potasse à essayer, que l'on traite par 1 décilitre d'eau distillée ; on filtre avec soin, et la liqueur est introduite dans une éprouvette divisée en 50 parties égales. On détermine alors le degré alcalimétrique, en opérant sur 10 mesures de cette dissolution, contenant 5 grammes de potasse, et l'on sature ensuite par l'acide acétique, en léger excès, une mesure du même liquide ou 1 gramme de potasse ; on fait évaporer jusqu'à siccité, et l'on traite le résidu par l'alcool. On fait couler goutte à goutte dans cette dissolution, contenant de l'acétate de potasse et de l'acétate de soude, la liqueur titrée de perchlorate de soude, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On doit ajouter très lentement ce sel lorsqu'on a employé 40 ou 50 divisions du tube. Le nombre observé indique pour 1 gramme de potasse des centièmes de carbonate de potasse pur. Connaissant par l'essai alcalimétrique la quantité de potasse et de soude, on déduira facilement des deux expériences la proportion des carbonates de potasse et de soude mélangés. Mais il est difficile, dans ce genre de procédés, de saisir le moment où le précipité cesse de se former.

§ 4. Dosage des alcalis par l'acide oxalique.

MM. Mohr et Astley Price ont substitué l'acide oxalique

cristallisé à l'acide sulfurique pour les essais alcalimétriques. Dans cette méthode on dissout 63 grammes de cet acide dans une quantité suffisante d'eau distillée, pour former un litre de liqueur; d'un autre côté, on prépare une dissolution normale de soude caustique, de manière que 10 centimètres cubes de liqueur alcaline soient saturés par le même volume de solution acide.

Pour faire l'essai alcalimétrique, on divise un poids connu de potasse ou de soude du commerce dans l'eau, on prend avec une pipette un volume déterminé de solution que l'on sature par la liqueur titrée d'acide oxalique. La teinture de tournesol devient rouge sous l'influence d'un excès d'acide oxalique, et on fait reparaître la couleur bleue, en y ajoutant la quantité nécessaire de soude normale. On retranche alors du volume de l'acide normal celui de la liqueur alcaline, et l'on a ainsi le nombre de centimètres cubes d'acide employés pour la saturation.

Ce procédé présente quelques inconvénients :

1° Il oblige les manufacturiers à modifier un procédé qu'ils emploient depuis près de cinquante ans ;

2° L'acide oxalique du commerce est toujours impur ; il contient du bioxalate de potasse et de l'oxalate de chaux. En effet, si on le chauffe jusqu'au rouge, il laisse un résidu formé de carbonate de potasse et de carbonate de chaux ;

3° L'acide oxalique cristallisé est représenté par la formule $C^2O^3,3HO$; celui du commerce contient en outre de l'eau interposée dont on ne peut le débarrasser qu'en élevant la température ; mais, vers 100 degrés, il perd les deux tiers de son eau de cristallisation, ou 28 pour 100 de son poids ;

4° Une foule de composés, tels que le peroxyde de manganèse, l'acide chromique, les sesquioxydes de cobalt et

de nickel, l'acide azotique, etc., transforment l'acide oxalique en acide carbonique et peuvent être, dans certains cas, une cause d'erreur ;

5° Le procédé de M. Mohr exige deux liqueurs titrées et deux opérations au lieu d'une, ce qui est un grave inconvénient, surtout pour l'industrie ;

6° Il est difficile de conserver la liqueur alcaline sans altération ; elle absorbe l'acide carbonique et se transforme peu à peu, même dans les flacons bien bouchés, en carbonate de soude. Aussi, pour assurer la conservation de la dissolution normale de soude caustique, M. Mohr a-t-il imaginé de fermer le flacon avec un bouchon trempé dans de la cire et d'y adapter l'extrémité effilée d'un tube rempli de sulfate de soude et de chaux, et ne communiquant avec l'atmosphère que par un petit tube de verre (fig. 100). Ce moyen employé pour absorber l'acide carbonique ne peut être mis en usage que dans les laboratoires.

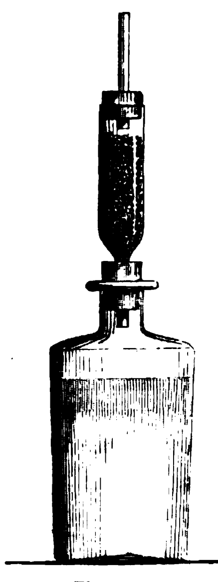


Fig. 100.

Si l'on remarque que l'acide sulfurique est plus énergique que l'acide oxalique ; que l'on obtient facilement aujourd'hui l'acide sulfurique pur et concentré ; que l'on peut d'ailleurs se servir d'acide sulfurique du commerce, pourvu qu'on en détermine le titre par la potasse ou la soude ; que l'emploi de cet acide est général, nous ne voyons aucune raison pour remplacer la méthode alcalimétrique de Descroizilles et de Gay-Lussac par celle de MM. Mohr et Astley Price.

§ 5. Essai du borax du commerce (1).

L'analyse du borax peut être éxécutée par un procédé simple et exact dû à Gay-Lussac. Il consiste à déterminer le volume d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser exactement la soude contenue dans le borate de soude. L'acide borique, qui est isolé par l'acide sulfurique, communique à la teinture de tournesol une coloration d'un rouge vineux, tandis que l'acide sulfurique la colore en rouge pelure d'oignon ; on saisit facilement, à l'aide de ce caractère, le moment où la saturation est achevée.

Lorsqu'on veut faire cette analyse, on dissout à chaud 15 grammes de borax dans 50 centimètres cubes d'eau, et l'on colore la dissolution en bleu avec la teinture de tournesol. On remplit la burette alcalimétrique d'acide sulfurique normal contenant, pour 1000 centimètres cubes, 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté, et on le verse goutte à goutte dans la dissolution de borate de soude. La teinture de tournesol prend une couleur vineuse qui ne se change en teinte pelure d'oignon que lorsque la saturation est opérée.

Gay-Lussac a recommandé de prendre quelques précautions pour mieux apprécier les changements de couleur produits par l'addition de l'acide sulfurique normal :

1° Il convient, lorsqu'on a ajouté environ les neuf dixièmes de l'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du borate de soude, de ne terminer la saturation qu'après avoir fait refroidir la dissolution ; en effet, la dissolution chaude de borax retient une grande quantité d'acide borique qui rend les changements de couleur moins sensibles ;

2° On colore de l'eau avec la teinture de tournesol, et on y ajoute une ou deux gouttes d'acide sulfurique titré

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XL, p. 398.

pour produire une teinte pelure d'oignon. Cette liqueur colorée doit être comparée à la dissolution de borax pour obtenir une saturation exacte ;

3° Gay-Lussac a observé qu'en faisant un mélange de sulfate de soude et d'acide borique à peu près dans les mêmes proportions que dans la dissolution, et en y ajoutant quelques gouttes de teinture de tournesol, il faut trois gouttes équivalant à une demi-division de la burette pour amener la couleur au rouge pelure d'oignon ; on doit donc retrancher du nombre observé une demi-division.

Gay-Lussac, dans une analyse de borax ordinaire, a employé 76,7 divisions d'acide sulfurique normal pour la saturation de la soude contenue dans 15 grammes de borax. Supposons que l'on n'en ait employé que 74 demi-centimètres cubes : 100 demi-centimètres cubes d'acide titré correspondent à 3gr,160 de soude ; il est évident que les 15 grammes de borax soumis à l'analyse ne contiennent que 2,338 de soude, qui exigent pour la saturation 3gr,731 d'acide sulfurique. En effet,

$$3{,}160 : 5 :: 2{,}338 : x \ldots x = 3{,}731.$$

On aura le poids de borate de soude pur qui correspond à 2,338 de soude, en établissant la proportion suivante :

$$612{,}50 : 2384{,}47 :: 3{,}731 : x \ldots x = 14^{gr}{,}602 \text{ de borate de soude.}$$

612,50 représente l'équivalent de l'acide sulfurique, et 2384,47 celui du borate de soude cristallisé.

ARTICLE IV. — AMMONIAQUE.

On peut titrer facilement par la méthode alcalimétrique l'ammoniaque en dissolution dans l'eau. A cet effet, on pèse une quantité déterminée d'ammoniaque liquide ; on y ajoute de la teinture de tournesol et puis on y verse peu à peu,

à l'aide d'une burette, de l'acide sulfurique normal, jusqu'à ce que la liqueur prenne une couleur violette. Le nombre de divisions de la burette fera connaître la quantité d'ammoniaque. Si l'on a employé, par exemple, 50 centièmes d'acide normal, on trouvera la quantité d'ammoniaque en établissant la proportion suivante :

$$612{,}50 : 212{,}50 :: 2^{gr},50 : x \;\ldots\; x = 0^{gr},867.$$

612,50 représentent l'équivalent de l'acide sulfurique monohydraté, 212,50 celui du gaz ammoniac, 2,50 la quantité d'acide sulfurique monohydraté qu'on a employée.

On peut se servir également de l'acide titré proposé par M. Péligot, et dont il sera bientôt question. 10 centimètres cubes de cet acide sont saturés par $0^{gr},212$ d'ammoniaque.

§ 1. Dosage de l'ammoniaque contenue dans les eaux.

Depuis Théodore de Saussure, MM. Brandes, Liebig, Barral, Chevreul, Bineau, Marchand et d'autres chimistes ont signalé la présence de l'ammoniaque dans les eaux et ont même essayé d'en déterminer la proportion ; mais ce dosage, fait par les anciennes méthodes, offrait tant de difficultés et exigeait un temps si long qu'il devenait impossible de multiplier suffisamment les recherches.

M. Boussingault a imaginé (1), il y a quelques années, une méthode ingenieuse de dosage qui peut être exécutée avec une grande rapidité et qui en même temps est très exacte.

Ce procédé est fondé sur cette proposition formulée par M. Boussingault : *Quand on distille de l'eau renfermant une très faible proportion d'ammoniaque, l'alcali se retrouve en totalité dans les premiers produits de la distillation.*

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ sér., t. XXXIX, p. 257.

L'appareil distillatoire dont se sert (fig. 101) ce chimiste se compose d'un ballon de 2 litres de capacité *a* placé sur un fourneau, d'un réfrigérant *d* et d'un récipient *h*.

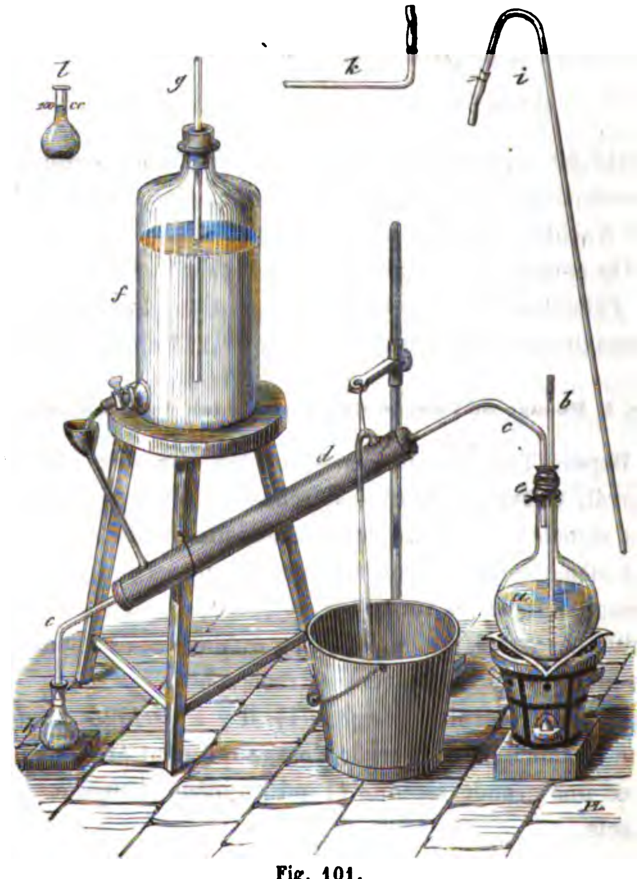


Fig. 101.

Le ballon reçoit un bouchon traversé par deux tubes *be*. L'un est droit et pénètre dans l'intérieur jusqu'à 2 ou 3 millimètres du fond du ballon. L'autre tube conduit la vapeur d'eau dans le réfrigérant. Le bouchon qui ferme le col du ballon *c* est recouvert de caoutchouc, que l'on maintient à

l'aide d'un ruban de fil. Lorsqu'on a de bons bouchons, le caoutchouc n'est pas indispensable, mais il faut également assujettir, à l'aide d'un fil, le bouchon au col du ballon et appliquer ensuite un bon lut. L'extrémité du tube recourbé doit être parfaitement adaptée au réfrigérant. Le flacon *f* est un réservoir plein d'eau destinée à rafraîchir le serpentin ; il reçoit le tube *g* ouvert à ses deux extrémités.

Quand on veut faire l'analyse, on introduit dans le ballon *a*, à l'aide d'un petit entonnoir placé sur le tube droit *b*, l'eau qui doit être distillée, puis quelques centimètres cubes d'une dissolution de potasse pure. On ferme l'ouverture du tube avec un petit bouchon, et l'on procède à la distillation. Le liquide distillé est recueilli dans des ballons *l* portant un trait indiquant une capacité déterminée, comme 100 ou 200 centimètres cubes. M. Boussingault a constaté que pour avoir toute l'ammoniaque, il faut recueillir les $\frac{2}{5}$ du liquide soumis à la distillation.

Lorsque l'opération est terminée, il n'est pas nécessaire de démonter l'appareil pour en faire sortir l'eau et pour exécuter un autre dosage. Il suffit d'adapter, au moyen d'un caoutchouc, le tube courbé à angle droit *k*, à l'extrémité inférieure du serpentin, et de fixer par le même moyen le tube courbé *i* à l'orifice du tube droit. On souffle ensuite par le tube dans l'intérieur de l'appareil, pour que le liquide contenu dans le ballon s'écoule au dehors. On enlève ensuite les tubes, et l'on recommence cette opération avec une nouvelle quantité d'eau.

L'ammoniaque, une fois isolée de ses combinaisons, est dosée par la méthode que M. Péligot a appliquée à la détermination de l'azote des matières organiques, et sur laquelle nous reviendrons plus tard.

Pour doser l'ammoniaque, on introduit dans l'eau ammoniacale un volume déterminé d'acide sulfurique titré. On

complète ensuite la saturation commencée par l'ammoniaque à l'aide d'une liqueur alcaline également titrée. Nous verrons plus loin que M. Péligot prépare l'acide sulfurique titré en ajoutant à 61gr,250 d'acide sulfurique pur monohydraté une quantité suffisante d'eau distillée, pour former un litre de liqueur : 10 centimètres cubes de cet acide sont saturés par 0gr,212 d'ammoniaque. D'un autre côté, on prépare une liqueur alcaline en dissolvant de la potasse à la chaux dans de l'eau distillée, de manière qu'il faille environ 33 centimètres cubes de cette solution pour saturer 10 centimètres cubes d'acide titré.

Les eaux de rivières, de sources, de pluie, contenant rarement plus de 5 milligrammes d'ammoniaque par litre, il convient, pour cet usage, d'employer des liqueurs plus étendues. Pour cela, M. Boussingault verse, dans un matras portant un trait, qui indique une capacité d'un litre, 25 centimètres cubes, de l'acide normal de M. Péligot, et il achève de remplir le matras avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque : 10 centimètres cubes de cette nouvelle liqueur sont saturés par 0gr,0053 d'ammoniaque. La dissolution alcaline titrée doit être étendue de manière qu'on soit obligé d'en ajouter 33 centimètres cubes pour saturer 10 centimètres cubes d'acide.

Le titre de la liqueur alcaline, par rapport à celui de l'acide, doit être déterminé avec soin. Pour cela, on verse dans un verre 10 centimètres cubes d'acide titré, mesurés avec une pipette graduée ; on y ajoute 50 ou 60 centimètres cubes d'eau pure, et l'on colore le liquide en rouge par quelques gouttes de teinture de tournesol, dont il est utile de diminuer l'alcalinité. A cet effet, on divise une quantité donnée de teinture en deux volumes égaux ; l'un des volumes est rougi par un acide, puis on le mêle avec l'autre. On peut ainsi obtenir une teinture d'une

grande sensibilité. Après l'addition de la teinture de tournesol, on remplit une burette de liqueur alcaline que l'on verse goutte à goutte jusqu'à ce que la couleur rouge vire au bleu. On considère la saturation comme parfaite, lorsque toute la masse du liquide prend une teinte bleue, et il ne faut pas se préoccuper du changement de couleur qu'éprouve le liquide quelques instants après. On lit alors sur la burette le nombre de centimètres cubes qui ont été employés, et qui expriment le titre de la dissolution alcaline.

Après avoir fixé le titre de la liqueur alcaline, on détermine la proportion d'ammoniaque que contient l'eau distillée, avec les précautions que nous avons indiquées, en y ajoutant 10 centimètres cubes d'acide normal, puis quelques gouttes de teinture de tournesol, et en cherchant combien il faut de solution alcaline pour saturer l'acide, c'est-à-dire pour faire virer la couleur rouge au bleu. Si le titre de la solution alcaline est 33 centimètres cubes, et si les 10 centimètres cubes d'acide normal mêlés avec l'eau ammoniacale n'exigent plus que 14 centimètres cubes de la même liqueur alcaline, on aura le volume de l'acide saturé par l'ammoniaque, et, par suite, le poids de cet alcali par les opérations suivantes :

L'acide normal exigeait.............	33^{cc} d'alcali.
Il n'a plus exigé que...............	14^{cc}.
Différence............	19^{cc}.

On aura le volume de l'acide qui a été saturé par l'ammoniaque à l'aide de la proportion :

$$33^{cc} : 10^{cc} :: 19^{cc} : x \ldots x = 5^{cc},75 \text{ d'acide.}$$

Puisque 10 centimètres cubes d'acide titré correspondent à $0^{gr},0053$ d'ammoniaque, $5^{cc},75$ seront saturés par $0^{gr},0030$ de cet alcali.

$$10^{cc} : 0^{gr}0053 :: 5^{cc},75 : x \ldots x = 0^{gr},0030.$$

Pour atténuer autant que possible es causes d'erreur

que comporte ce procédé, M. Boussingault a recommandé :

1° De mettre en contact avec de l'acide sulfurique assez fort tous les vases en verre dont on fait usage, afin de dissoudre l'alcali libre que renferme le verre ;

2° De rendre la teinture de tournesol aussi sensible que possible ;

3° D'opérer la saturation avec le plus grand soin ;

4° Lorsqu'il est nécessaire d'agir sur plusieurs litres d'eau, d'introduire dans le ballon de l'eau dans laquelle on a concentré, au moyen de plusieurs distillations successives, l'ammoniaque provenant d'une grande quantité d'eau ;

5° D'ajouter à l'eau une certaine quantité de potasse pour décomposer les sels ammoniacaux et pour fixer l'acide carbonique libre ou à l'état de bicarbonate, qu'elle contient quelquefois en assez forte proportion pour changer le titre de la liqueur ammoniacale.

M. Boussingault a constaté par plusieurs expériences que ce procédé comporte une grande précision ; ainsi, en opérant sur de l'eau dans laquelle on avait introduit des quantités connues d'ammoniaque, on a retrouvé cet alcali en totalité.

Il existe, suivant les observations de M. Boussingault, une relation simple entre les proportions d'ammoniaque contenues dans les produits obtenus successivement, et en volumes égaux, de la distillation d'une eau ammoniacale. Si l'on opère sur un litre, et si l'on fractionne le produit distillé par volumes de 50 centimètres cubes, l'ammoniaque décroît suivant une progression géométrique dont la raison est 2 ; la raison est de 4 si l'on retire l'eau par volumes de 100 centimètres cubes. Cette relation ne se manifeste plus si le liquide est distillé par volumes de 200 centimètres cubes.

Cette relation curieuse permettrait peut-être de calculer l'ammoniaque contenue dans le deuxième, le troisième et le quatrième produit, après avoir titré les premiers 100 centimètres cubes fournis par 1 litre d'eau.

M. Boussingault a réuni dans les tableaux suivants les résultats de ses expériences :

1er produit ammoniaque.	2e produit ammoniaque.	3e produit ammoniaque.	4e produit ammoniaque.	5e produit ammoniaque.	6e produit ammoniaque.	7e produit ammoniaque.	8e produit ammoniaque.
Produits de la distillation retirés successivement par volumes de 50 centim. cubes.							
millig.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.
0,31	0,16	0,08	0,04	0,01	0,00	»	»
6,70	3,40	1,50	0,64	0,18	0,00	»	»
15,69	7,67	4,04	1,94	0,89	0,35	0,19	0,09
4,77	2,40	1,26	0,67	0,28	0,22	0,19	0,10
12,47	6,07	3,08	1,51	0,79	0,43	0,23	0,13
Produits de la distillation retirés successivement par volumes de 100 centim. cubes.							
6,64	1,72	0,43	0,11	0,03			
9,12	2,42	0,52	0,15	0,03			
0,28	0,06	0,02	0,00	0,00			
8,03	1,70	0,41	0,16	0,04			
1,26	0,36	0,12	0,03	0,01			
7,59	2,00	0,52	0,19	0,05			
8,08	2,43	0,64	0,16	0,04			
19,08	4,20	1,04	0,26	0,07			
3,65	0,81	0,20	0,05	0,01			
Moy. 7,08	1,74	0,44	0,12	0,03			
Calculé, on a..	1,77	0,44	0,11	0,03			
Produits de la distillation retirés successivement de 1 litre de pluie, par volumes de 100 centimètres cubes.							
0,397	0,099	0,026					
0,729	0,182	0,050					
0,132	0,033	»					
0,429	0,099	0,017					
0,380	0,099	0,017					
1,279	0,328	0,082					
0,742	0,182	0,049					
0,231	0,066	0,017					
Moy. 0,540	0,136	0,032					
Calculé, on a..	0,135	0,034					

Je réunis dans le tableau suivant quelques-uns des résultats obtenus par M. Boussingault, avec les eaux de rivières, les eaux de sources et les eaux minérales.

MOIS dans lequel l'observation a été faite.	EAUX DE RIVIÈRES.	AMMONIAQUE dans un litre d'eau.
		millig.
Avril.....	Eau de la Seine, prise au pont d'Austerlitz......	0,12
Avril.....	Eau de la Seine, prise au même moment au pont de la Concorde........................	0,16
Mai......	Eau de l'Ourcq, prise dans le bassin de la Villette.	0,03
Mai......	Eau de l'Ourcq, prise dans un bassin du Muséum où l'on cultive des plantes aquatiques.......	0,00
Mars.....	Eau du Loing, prise à Montargis.............	0,14
Avril.....	Eau de la Bièvre, prise au Pont-aux-Tripes, à Paris.	2,61
Mai......	Eau du lac d'Enghien......................	0,07
Juin	Eau du Rhin, prise près Lauterbourg..........	0,49
Octobre...	— —	0,17
Juin	Eau de la Moder, prise à Haguenau...........	0,20
Juillet....	Eau de la Saüer, prise le 13..................	0,13
Août.....	Eau de la Lauter, prise à Lauterbourg.........	0,37
	EAUX DE SOURCES.	
Avril.....	Eau du puits de Clignancourt, près Montmartre (Seine)................................	0,31
Avril.....	Eau d'un puits près l'hôtel de ville de Paris.....	34,35
Mai......	Eau d'un puits du quai de la Mégisserie, maison n° 28, à Paris.........................	33,86
Mai......	Eau d'un puits de la rue du Parc-Royal, maison n° 5, à Paris............................	1,32
Mai......	Eau d'un puits de la rue de la Tabletterie, Paris..	0,10
Avril.....	Eau d'un puits très profond de la rue de Reuilly, près la barrière, Paris.................	0,02
Avril.....	Eau d'un puits de Montargis.................	3,84
Juin	Eau d'un puits de la ferme Hüffel, près de Haguenau (Bas-Rhin), terrain tourbeux...........	3,45
Juillet....	Eau d'un puits de la ferme de Bechelbronn (Bas-Rhin), terrain tertiaire..................	0,06
Juillet....	Eau d'un puits d'extraction de la mine de bitume du Bechelbronn (60 mètres).............	1,00
Mai......	Eau du puits artésien de Grenelle............	0,23
Avril.....	Eau d'une source d'Andilly, près Montmorency; eau très calcaire.........................	0,00
Avril.....	Eau de la source Guennantes, près Lagny......	0,00
Avril.....	Eau d'Arcueil, prise à Paris; eau très calcaire...	0,07
Juillet....	Eau de la source de Liebfrauenberg (Bas-Rhin); grès des Vosges.........................	0,03
Juillet....	Eau de la source de Seltzbach, origine de la Seltz; grès des Vosges.........................	0,03
	EAUX MINÉRALES.	
Mai......	Eau de la source sulfureuse d'Enghien.........	2,00
Juillet....	Eau de la source de Niederbronn (Bas-Rhin)....	0,88

Les eaux pluviales contiennent une proportion plus considérable d'ammoniaque que les eaux de sources et les eaux de rivières. M. Barral a trouvé, en moyenne, 3milli,35 d'ammoniaque dans un litre d'eau de pluie recueillie sur la terrasse de l'Observatoire de Paris. Dans un litre d'eau de pluie recueillie à Paris au mois d'avril, M. Boussingault a dosé 4milli,34 d'ammoniaque, c'est-à-dire 27 fois plus que dans l'eau de la Seine; suivant le même observateur, la pluie tombée dans les champs contient beaucoup moins d'ammoniaque que la pluie recueillie à Paris, et la proportion d'ammoniaque diminue à mesure que l'eau est tombée plus longtemps après le commencement de la pluie.

La neige, comme l'eau de pluie, renferme de l'ammoniaque. Dans deux expériences, M. Boussingault a trouvé :

Eau de neige ramassée sur une terrasse.	1millig,78	d'ammoniaque.
» dans un jardin..	10millig,34	

Dans la seconde expérience, l'ammoniaque provenait très probablement en partie des vapeurs fournies par la terre.

La méthode que nous venons d'exposer est applicable, suivant M. Boussingault, à la recherche de l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère. Ce chimiste pense que l'emploi des liqueurs titrées serait préférable à celui du bichlorure de platine.

§ 2. Sels ammoniacaux.

Le dosage des sels ammoniacaux peut se faire par le procédé de M. Boussingault; on introduit dans le ballon un poids déterminé de sel ammoniacal dissous dans l'eau, on y ajoute une quantité suffisante de potasse caustique, et l'on distille avec les précautions que nous avons indiquées. La dissolution de sel ammoniacal doit être très éten-

due, afin que toute l'ammoniaque se trouve dans le premier tiers ou dans la première moitié du liquide distillé. On sature ensuite par l'acide sulfurique titré pour avoir la proportion d'ammoniaque, et par conséquent la quantité du sel ammoniacal qu'on a essayé.

§ 3. Dosage de l'ammoniaque par le procédé de M. Schlœsing.

M. Schlœsing a décrit dans ses *Recherches sur la composition du tabac* un procédé pour le dosage de l'ammoniaque dans ses combinaisons salines, et il a démontré que les matières azotées ne modifient pas les résultats obtenus.

Ce procédé repose sur la propriété que possède l'eau ammoniacale de se dépouiller du gaz ammoniac qu'elle renferme, quand on l'expose à l'air libre, ou sous une cloche en présence de l'acide sulfurique. Au bout d'un certain temps, l'acide absorbe toute l'ammoniaque, et si l'on emploie un acide normal, on pourra en déterminer la quantité. Lorsque l'ammoniaque est à l'état de combinaison saline, il est nécessaire de la déplacer par la potasse ou par la chaux.

Pour faire cette analyse, on met la dissolution ammoniacale (fig. 102) dans un vase A qui est plat et qui a 10 à 12 centimètres de diamètre. Un trépied en verre plein B est posé au milieu de ce vase et supporte un vase C qui contient de l'acide sulfurique. Une cloche de 10 à 12 centimètres ou un pot de verre repose sur une assiette contenant du mercure et met ainsi les deux dissolutions à l'abri de l'air.

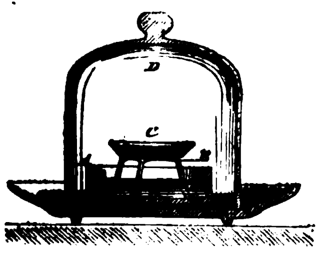


Fig. 102.

Il résulte des expériences de M. Schlœsing que, lorsque l'on dissout dans 25 à 30 centimètres cubes d'eau de 1 décigramme à 1 gramme d'ammoniaque, et qu'on introduit la dissolution dans l'appareil à absorption, une grande partie de l'ammoniaque est absorbée dans les premières heures, mais la totalité ne l'est qu'au bout de 24 ou 48 heures.

L'ammoniaque est déplacée tantôt par la chaux, tantôt par la potasse. Lorsqu'on emploie la chaux, elle doit être ajoutée rapidement, afin que l'ammoniaque ne s'échappe pas. La potasse n'est pas versée en dissolution; on en met un morceau sur un petit trépied en verre au-dessus de la dissolution du sel ammoniacal, et elle ne tarde pas à se liquéfier et à couler sur ce sel.

On s'assure, à l'aide d'un papier de tournesol rougi et humide introduit dans la cloche, que tout le gaz ammoniaque est absorbé.

L'acide est ensuite neutralisé par une dissolution titrée de potasse à la chaux, et si on ajoutait un excès d'alcali, on neutraliserait l'excès de potasse par une dissolution normale très étendue d'acide sulfurique.

Ce procédé de dosage peut servir à déterminer l'ammoniaque dans la plupart des cas, mais il a le grave inconvénient d'exiger un temps considérable.

Pour doser, par ce moyen, l'ammoniaque contenue dans le tabac, on le réduit en poudre, on en pèse 10 grammes que l'on humecte avec une petite quantité d'eau, et on le met dans une capsule à fond plat. Cette capsule est placée dans l'appareil à absorption (fig. 102). On verse ensuite, à l'aide d'une pipette, environ 150 centimètres cubes de lait de chaux; on met sur le trépied la capsule qui contient l'acide sulfurique titré, et on couvre le tout avec une cloche dont les bords plongent dans le mercure. On termine l'opération comme précédemment. M. Schlœsing a obtenu les

quantités suivantes d'ammoniaque, en opérant sur divers échantillons de tabac :

Virginie.......	0,153	pour 100 de tabac supposé sec.
Kentucky......	0,332	—
Maryland	0,212	—
Havane........	0,870	—
Alsace	0,630	—
Nord..........	0,815	—
Lot...........	0,900	—

ARTICLE V. — BARYTE, STRONTIANE ET CHAUX.

L'acide sulfurique, dont ons'est servi pour le dosage de la potasse, de la soude et de l'ammoniaque, forme, avec la baryte, la strontiane et la chaux des sels insolubles, et ne peut pas être employé dans l'analyse de ces bases par la méthode des volumes. Il faut donc choisir un acide qui donne des sels solubles et qui, même étendu d'eau, agisse avec énergie sur la teinture de tournesol. L'acide azotique présente ces avantages ; mais comme il a une composition variable, il faut en déterminer le titre.

On débarrasse l'acide azotique du commerce des acides sulfurique et chlorhydrique qu'il contient ordinairement, à l'aide de l'azotate de baryte et de l'azotate d'argent, et en distillant ensuite. On enlève les composés nitreux en élevant la température de l'acide azotique et en y faisant passer un courant d'acide carbonique. On peut également détruire l'acide azoteux en distillant l'acide azotique avec une petite quantité de bichromate de potasse.

L'acide azotique pur ne précipite pas l'iode des iodures, ne colore pas en brun les sels de fer au minimum, et en vert le cyanoferrure de potassium.

Pour titrer l'acide azotique, on met dans un ballon un poids connu de carbonate de baryte pur, et on y verse peu à peu de l'acide azotique étendu, contenant, pour 1000 cen-

timètres cubes, 114,7 centimètres cubes d'acide réel ; on chauffe et on continue à verser jusqu'à ce que tout le carbonate de baryte soit décomposé. On sature ensuite l'excès d'acide azotique par une dissolution normale de soude, de manière à colorer en violet foncé la liqueur. L'acide titré étant neutralisé par un volume égal de solution alcaline, on aura ainsi le volume réel de l'acide azotique employé. On note le résultat obtenu, et on s'en sert pour toutes les analyses ultérieures. Ce procédé est exact, mais il exige un calcul pour chaque analyse.

On peut aussi étendre l'acide azotique de manière qu'il renferme un équivalent d'acide par litre ou qu'il sature un équivalent de carbonate de baryte également par litre.

On pourra, au moyen de cet acide, titrer le carbonate de baryte, l'hydrate de baryte, la dissolution de baryte dans l'eau, et même l'azotate de baryte et le chlorure de baryum transformé préalablement en carbonate de baryte par le carbonate d'ammoniaque.

Le dosage de la baryte pouvant se faire facilement et d'une manière rigoureuse par la balance, il est évident que la méthode des volumes offre ici peu d'avantages.

On peut exécuter facilement l'essai alcalimétrique de la strontiane, de la chaux et du carbonate de chaux avec l'acide azotique titré par le carbonate de baryte ; on fait le calcul d'après l'équivalent de la strontiane et de la chaux.

ARTICLE VI. — HYDROTIMÉTRIE (1). — DÉTERMINATION DES SELS DE CHAUX ET DE MAGNÉSIE, EN DISSOLUTION DANS LES EAUX.

MM. Boutron et Boudet ont désigné sous le nom d'*hydrotimétrie* (ὕδωρ, eau ; τιμή, valeur ; μέτρον, mesure) une

(1) *Hydrotimétrie. Nouvelle méthode pour déterminer les proportions des matières en dissolution dans les eaux de sources et de rivières*, par MM. Boutron et Boudet.

méthode d'essai destinée à reconnaître la bonne qualité des eaux, et notamment à déterminer la quantité de sels de chaux et de magnésie qu'elles contiennent.

Cette méthode repose sur la propriété que possède le savon de rendre l'eau pure mousseuse, et de ne produire ce phénomène avec les eaux qui contiennent des sels de chaux et de magnésie, que lorsque ces sels sont décomposés par le savon et qu'on a ajouté un léger excès de celui-ci. On comprend donc que l'on puisse, à l'aide d'une dissolution titrée de savon, avoir la quantité de sels de chaux et de magnésie et reconnaître la bonne ou mauvaise qualité des eaux, au moins sous le rapport des sels terreux.

Un décigramme de savon suffit pour produire à la surface d'un litre d'eau la formation de la mousse, et il est facile de saisir le moment où les sels calcaires et magnésiens sont détruits. Le savon peut donc être considéré dans ce cas comme un réactif sensible.

MM. Boutron et Boudet ont proposé d'employer le savon à l'état de dissolution alcoolique et de titrer cette liqueur d'épreuve avec une dissolution de chlorure de calcium fondu, contenant $0^{gr},25$ de ce sel par litre d'eau distillée.

On prépare cette liqueur en dissolvant à chaud 100 grammes de savon de Marseille dans 1600 grammes d'alcool à 90 degrés centésimaux; on filtre et on ajoute à la dissolution filtrée 1000 grammes d'eau distillée, de sorte que le poids de la solution obtenue s'élève à 2700 grammes. Le titre de cette liqueur doit être rapproché de celui qui a été fixé par MM. Boutron et Boudet; cependant il est nécessaire de le vérifier avec soin. On exécute cet essai à l'aide d'une petite burette graduée (fig. 103) et d'un flacon bouché à l'émeri d'environ 60 grammes de capacité, et

contenant 40 centimètres cubes jusqu'au trait circulaire (fig. 104).

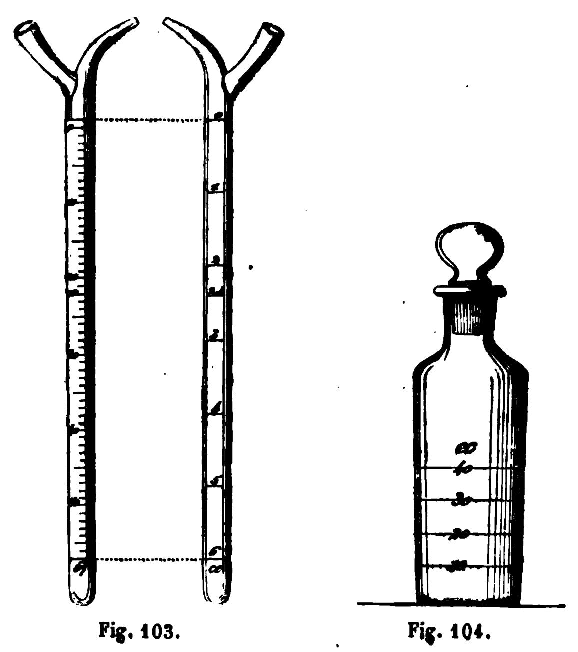


Fig. 103. Fig. 104.

La burette est graduée de manière que 23 divisions ou degrés correspondent à 2 centimètres cubes et 4 dixièmes. Mais comme une division de la burette est nécessaire pour produire une mousse persistante, on ne compte pas le premier degré, et le 0 degré n'est marqué qu'au-dessous de la première division, de sorte que la capacité de 2 centimètres cubes et 4 dixièmes n'est divisée qu'en 22 degrés qui produisent une mousse persistante avec 40 centimètres cubes de liqueur normale. Si l'on a employé exactement 22 divisions de la burette pour donner naissance à ce phénomène, c'est que la dissolution est bien préparée ; mais si elle est trop forte, c'est-à-dire si l'on a employé moins de 22 degrés, il faut ajouter la quantité d'eau nécessaire.

40 grammes de liqueur titrée contiennent 1 centigramme de chlorure de calcium. Par conséquent, 22 degrés correspondent à la même quantité de ce sel, et 1 degré à $\frac{0,01}{22}$ $= 0,00045$. Chaque degré de liqueur d'épreuve neutralisée par 40 centimètres cubes de liqueur titrée représente $\frac{0^{gr},01 \times 25}{22} = 0,0114$ de chlorure de calcium. Suivant MM. Boutron et Boudet, cette dissolution normale permet de reconnaître dans 40 grammes d'eau un quart de milligramme de chlorure de calcium.

1000 centimètres cubes de solution de chlorure de calcium exigent 2^{gr},326 de savon pour décomposer 0^{gr},25 de chlorure de calcium. Chaque degré de la burette représente donc approximativement 1 décigramme de savon. Par conséquent, on peut savoir par ce procédé la quantité de chlorure de calcium contenue dans un litre de dissolution de ce sel, et la proportion de savon qu'il doit neutraliser.

§ 1. Détermination du degré hydrotimétrique des eaux.

On entend par degré hydrotimétrique des eaux la quantité de savon qu'elles neutralisent par litre.

Cette analyse exige particulièrement l'emploi d'une burette désignée sous le nom d'hydrotimètre, d'un flacon d'essai jaugé à 10, 20, 30 et 40 centimètres cubes, de la capacité d'environ 60 centimètres cubes, et de la liqueur titrée dont nous avons indiqué la composition.

Pour essayer cette eau, on en prend avec le flacon gradué 40 centimètres cubes ; on y verse goutte à goutte la liqueur savonneuse titrée et on agite de temps en temps pour s'assurer si elle produit une mousse qui se maintient au moins pendant dix minutes. On lit alors sur la burette

le nombre de divisions qu'on a employées pour former la mousse, et l'on a ainsi le degré hydrotimétrique de l'eau essayée. Si l'eau était chargée de sels de chaux et de magnésie, il conviendrait de l'étendre d'un volume connu d'eau distillée avant d'y ajouter la dissolution hydrotimétrique.

Le degré observé indique le nombre de décigrammes de savon. Si l'on a employé 15 divisions, par exemple, on aura la place que l'eau examinée occupe dans l'échelle hydrotimétrique suivante, dressée par MM. Boutron et Boudet.

Échelle hydrotimétrique des eaux de sources et de rivières.

DÉSIGNATION DES EAUX.	ORIGINE ET DATE.			DEGRÉS hydrotimétriques.
Eau distillée........	....			0°
— de neige........	Recueillie	à Paris.....	Décembre 1854.	2,5
— de pluie........	—	à Paris.....	Décembre 1854.	3,5
— de l'Allier.......	—	à Moulins...	5 mars 1855...	3,5
— de la Dordogne...	—	à Libourne..	26 mars 1855..	4,5
— de la Garonne....	—	à Toulouse..	9 mai 1855....	5,0
— de la Loire......	—	à Tours.....	5 mars 1855...	5,5
— *Idem*	—	à Nantes....	5 mars 1855...	5,5
— du puits de Grenelle	—	»	16 février 1855.	9,0
— de la Soude.....	—	»	25 déc. 1854...	13,50
— de la Somme-Soude.	—	»	*Idem* ...	13,50
— de la Somme (dép. de la Marne)...	—	»	*Idem* ...	14,0
— du Rhône.......	—	»	17 avril 1855..	15,0
— de la Saône.....	—	»	*Idem* ...	15,0
— de l'Yonne......	—	»	*Idem* ...	15
— de la Seine......	—	au pont d'Ivry.	15 déc. 1854...	15
— *Idem*	—	»	16 février 1855.	17
— *Idem*	—	à Chaillot...	*Idem* ...	23
— de la Marne......	—	à Charenton.	13 février 1855.	19
— *Idem*	—	»	23 février 1855.	23
— de l'Oise........	—	à Pontoise...	5 avril 1855...	21
— de l'Escaut......	—	à Valencienⁿᵉˢ.	*Idem* ...	24,5
— du canal de l'Ourcq.	—	» ...	23 février 1855.	30
— d'Arcueil	—	» ...	*Idem* ...	28,0
— des Prés-Saint-Gervais.........	—	» ...	*Idem* ...	72,0
— de Belleville.....	—	» ...	*Idem* ...	128,0

Le degré hydrotimétrique d'une eau représente approximativement le poids en centigrammes des sels de chaux et de magnésie contenus dans un litre d'eau ; ainsi, dans l'exemple précédent, on peut admettre que 15 degrés correspondent à 0gr,15 de sels terreux.

MM. Boutron et Boudet ont essayé de déterminer par la méthode hydrotimétrique l'acide carbonique et les divers sels de chaux et de magnésie contenus dans les eaux. Voici quelle est la série des opérations qu'il faut exécuter pour obtenir ce résultat :

1° On détermine le degré hydrotimétrique de l'eau par le procédé que nous venons de décrire ;

2° On précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque ; on filtre, on mesure 40 centimètres cubes de liqueur filtrée, et on prend le degré ;

3° On fait bouillir, pendant au moins une demi-heure, une certaine quantité d'eau, afin de précipiter le carbonate de chaux ; après le refroidissement, on rétablit avec de l'eau distillée le niveau primitif, on filtre et l'on cherche le degré hydrotimétrique ;

4° On élimine par l'oxalate d'ammoniaque les sels de chaux qui n'ont pas été précipités par l'ébullition ; on filtre et l'on fait encore une expérience hydrotimétrique.

Le degré obtenu dans la troisième opération doit être diminué de 3 degrés en raison de la solubilité connue du carbonate de chaux dans l'eau.

Le premier essai donnera le chiffre des sels terreux contenus dans l'eau essayée ; le deuxième, les sels de magnésie et l'acide carbonique qui restaient dans l'eau après la séparation de la chaux ; le troisième, les sels de magnésie et de chaux autres que les carbonates, et le quatrième, les sels de magnésie qui n'ont été précipités ni par l'ébullition, ni par l'oxalate d'ammoniaque. Connaissant le chiffre qui

représente les sels de chaux et de magnésie, il suffira de le retrancher du degré hydrotimétrique de l'eau à l'état naturel pour avoir la proportion d'acide carbonique. Supposons que l'on ait obtenu pour le carbonate de chaux 8 degrés, pour les autres sels de chaux 2 degrés, pour les sels de magnésie 3 degrés, et pour l'acide carbonique 2 degrés = 15 degrés ; on pourra convertir ces degrés en poids pour les sels et en volume pour l'acide carbonique, en multipliant le nombre des degrés obtenus par le chiffre qui correspond à 1 degré hydrotimétrique, comme on le voit dans la table suivante, que l'on doit à MM. Boutron et Boudet :

Tableau d'équivalents en poids d'un degré hydrotimétrique pour 1 litre d'eau.

	gr.
Chaux	1 = 0,0057
Chlorure de calcium	1 = 0,0114
Carbonate de chaux	1 = 0,0103
Sulfate de chaux	1 = 1,0140
Magnésie	1 = 0,0042
Chlorure de magnésium	1 = 0,0090
Carbonate de magnésie	1 = 0,0088
Sulfate de magnésie	1 = 0,0125
Chlorure de sodium	1 = 0,0120
Sulfate de soude	1 = 0,0146
Acide sulfurique	1 = 0,0082
Chlore	1 = 0,0073
Savon à 30 pour 100 d'eau	1 = 0,1061
Acide carbonique	1 = 0l,005

Les eaux de sources et de rivières contenant particulièrement des sels de chaux et de magnésie à l'état de sulfates, d'azotates, de chlorures et surtout de carbonates, on reconnaîtra leur pureté, dans la plupart des cas, par une analyse hydrotimétrique. Si l'hydrotimétrie ne parvient pas facilement à déterminer chacun des sels contenus dans les eaux, et particulièrement le carbonate de magnésie, elle donne au moins approximativement la quantité de sels de chaux et de magnésie, et, dans la pratique, on se con-

tente le plus souvent de ce résultat. Sous ce rapport, ce procédé présente donc des avantages incontestables.

D'après les observations du docteur Clarke, vérifiées par MM. Boutron et Boudet, si l'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers une dissolution de savon, elle se trouble et laisse déposer un savon avec excès d'acide gras. La liqueur savonneuse, décomposée par l'acide carbonique, reprend ses propriétés primitives au contact de l'air ou bien à une température élevée. $\frac{1}{100}$ d'acide carbonique peut être reconnu à l'hydrotimètre.

Ainsi une eau qui contient des sels de chaux et de magnésie et de l'acide carbonique agit sur la solution savonneuse par ces divers principes, de sorte que si l'on ne tenait pas compte de l'acide carbonique, les résultats de l'analyse seraient inexacts.

§ 2. Dosage de la chaux dans les eaux potables.

Le dosage de la chaux par les procédés ordinaires exige une balance de précision et une certaine habileté. M. Féret a recherché un moyen d'analyse d'une exécution facile et à la portée des industriels eux-mêmes, et il croit l'avoir trouvé dans l'emploi de l'ammoniaque par les volumes.

Si l'on part de ce principe que 887,50 ou un équivalent d'oxalate d'ammoniaque cristallisé précipitent 350,00, ou un équivalent d'oxyde de calcium, une dissolution titrée d'oxalate d'ammoniaque contenant 25^{gr},20 de ce sel dans 1000 centimètres cubes, précipite 1 centigramme d'oxyde de calcium pour 1 centimètre cube.

Pour faire le dosage de la chaux, on met dans dix fioles 100 centimètres cubes de l'eau à essayer et on ajoute successivement de l'hydrochlorate d'ammoniaque, puis 1 centimètre cube de solution titrée dans la première, 2 dans la

seconde, et ainsi de suite jusqu'à 10. On agite et on laisse reposer pendant vingt-quatre heures, et, lorsque la liqueur est parfaitement claire, on décante, à l'aide d'une pipette, une portion du liquide de chacune des fioles dans un verre à expérience, et on y verse une ou deux gouttes d'oxalate d'ammoniaque.

On reconnaît ainsi à quel numéro le précipité cesse de se former. Si, par exemple, l'eau de la fiole n° 3 se trouble encore et que celle du n° 4 conserve sa transparence, on en conclura que l'eau essayée contient entre 30 et 40 centigrammes de chaux par litre.

On obtient des résultats plus exacts en faisant une seconde expérience avec une solution d'oxalate d'ammoniaque étendue au dixième. Le second essai ne doit porter que sur la fraction inconnue. On arrive ainsi à une approximation très convenable au point de vue de l'hygiène et des arts industriels. Mais ce procédé ne permet pas de reconnaître sous quel état la chaux se trouve dans l'eau.

CHAPITRE XI.

OXYDES DE MANGANÈSE.

Les minérais de manganèse les plus importants sont la *pyrolusite*, la *braunite*, la *manganite* et l'*hausmanite*. On les rencontre anhydres ou hydratés, en filons, dans les terrains primitifs et dans ceux de transition. Le sesquioxyde de manganèse, connu sous le nom de *braunite*, lorsqu'il est anhydre, et de *manganite*, lorsqu'il est hydraté, est souvent mêlé avec le peroxyde de manganèse. Celui-ci est le plus abondant. Il contient ordinairement du fluorure de calcium, du carbonate de chaux, du sulfate de baryte, de la baryte, du peroxyde de fer, du sesquioxyde de manga-

nèse et de l'eau. Les manganèses les plus connus sont ceux d'Allemagne, d'Angleterre, de la Mayenne, de Bourgogne, de la Dordogne, du Cher, etc.

Ces oxydes, étant d'une composition variable, et produisant par conséquent des quantités différentes de chlore, il importe de connaître la proportion de chlore qu'ils peuvent donner quand on les met en contact avec l'acide chlorhydrique. Le chlore qui se dégage est représenté par le poids de l'oxygène qu'ils contiennent en plus de l'oxygène du protoxyde. Ainsi, l'oxyde rouge de manganèse, $MnO^1\frac{1}{3}$, dégage $\frac{1}{3}$ d'équivalent de chlore, le sesquioxyde $MnO^1\frac{1}{2}$ en fournit $\frac{1}{2}$ équivalent, et le peroxyde, MnO^2, un équivalent.

Le peroxyde de manganèse pur est formé de :

	gr.
Manganèse	3,5578
Oxygène	2,0000
	5,5578

Il peut produire $4^{gr},4265$ de chlore avec $1^{lit},3963$. $3^{gr},980$ donneraient donc 1 litre de chlore et 1000 grammes $251^{lit},23$.

Lorsqu'on examine les diverses espèces de manganèses, on obtient des résultats différents, comme on le voit dans le tableau suivant dressé par Gay-Lussac :

		k.
1,000 grammes	de manganèse pur fournissent..	0,796 de chlore.
»	de Crettnich	0,752
»	de Calvéron	0,765
»	de Périgueux	0,517
»	de Romanèche	0,469
»	de Laveline	0,464
»	de Pesillo (Piémont)	0,442
»	de Saint-Marcel (Piémont)	0,278

ARTICLE PREMIER. — PROCÉDÉ DE GAY-LUSSAC.

La valeur des manganèses dépendant du chlore qu'ils produisent, Gay-Lussac a fondé un procédé pour l'essai de

ces oxydes, sur la détermination de la quantité de chlore qu'ils donnent avec l'acide chlorhydrique. Ce procédé consiste à recueillir le chlore fourni par un poids connu d'oxyde de manganèse, et à en déterminer le titre par un essai chlorométrique. Lorsque le peroxyde de manganèse est pur, il suffit d'en prendre 3gr,980 pour obtenir par l'action de l'acide chlorhydrique un litre de chlore sec. Ce chlore, dissous dans un litre de dissolution de potasse, fournit un chlorure normal à 100 degrés. Si un autre oxyde de manganèse donne sons le même poids un titre chlorométrique de 50 degrés, cela indique que ce manganèse ne fournit que la moitié du chlore que produit l'oxyde de manganèse pur, et qu'il a, par conséquent, moitié moins de valeur.

L'appareil dont on se sert pour faire l'essai des manganèses se compose d'un petit ballon *a* d'environ 5 centimètres de diamètre, destiné à recevoir l'oxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, et d'un long tube *b* légèrement courbé qui entre dans un long matras *c* (fig. 105). Ce tube est adapté au petit ballon à l'aide d'un bon bouchon luté avec soin. Le matras est rempli jusqu'au col d'une dissolution de potasse, marquant 200 degrés alcalimétriques.

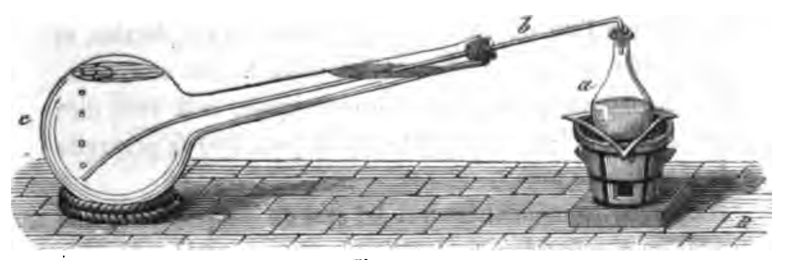


Fig. 105.

Lorsqu'on veut faire l'essai, on prend un échantillon représentant la valeur moyenne de la masse, on le réduit en poudre, on en pèse 3gr,980, que l'on introduit, à l'aide

d'un papier roulé, dans le ballon, ou mieux encore, avec un entonnoir. On verse ensuite sur le manganèse environ 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant et pur, ou au moins exempt d'acide sulfureux, et on ferme immédiatement le petit ballon avec le bouchon qui porte un tube déjà engagé dans le matras. On chauffe alors le mélange sur un petit fourneau ou avec une lampe à esprit de vin; le chlore se dégage et se dissout dans la liqueur alcaline. L'air de l'appareil se rassemble dans le récipient et force la solution alcaline à s'élever dans le col du matras; il faut donc redresser de temps en temps l'appareil pour chasser l'air, après avoir agité cependant le liquide pour absorber les traces de chlore qu'il pourrait contenir. On évite facilement cet inconvénient en se servant d'un petit ballon. On élève graduellement la température, et on fait bouillir le liquide afin de chasser tout le chlore. Lorsque l'opération est terminée, on enlève le tube qui plonge dans le liquide afin d'éviter l'absorption, on verse la dissolution chlorée dans un ballon de la capacité d'un litre, et on lave avec soin. Les eaux de lavage sont réunies à la dissolution de chlorure, et on y ajoute assez d'eau pour former le volume d'un litre. La détermination du chlore se fait ensuite par l'un des procédés que nous avons décrits, et particulièrement par la dissolution titrée d'acide arsénieux. Si l'on trouve 75 degrés chlorométriques, cela veut dire que le manganèse essayé contenait 75 pour 100 de peroxyde de manganèse pur.

Lorsque le manganèse est à l'état de sesquioxyde, une seule partie d'acide chlorhydrique est convertie en chlore; les carbonates, la baryte et l'oxyde de fer neutralisent une quantité correspondante de cet acide. Pour apprécier la valeur des manganèses, il faut donc connaître non-seulement la quantité de chlore qu'ils peuvent donner, mais

encore la quantité d'acide chlorhydrique qui est saturée par les corps étrangers, Voici le procédé imaginé par Gay-Lussac :

On dissout 3gr,98 d'oxyde de manganèse dans 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, équivalant à 250 degrés alcalimétriques, et l'on détermine la richesse du manganèse par le procédé ordinaire. Pour avoir la quantité d'acide chlorhydrique libre, on sature la dissolution avec une liqueur titrée de carbonate de soude, et on reconnaît que la saturation est complète lorsque le précipité de carbonate de manganèse, qui se forme d'abord, commence à ne plus se dissoudre. La solution alcaline employée représente la quantité d'acide chlorhydrique libre. Si l'on connaît le titre du manganèse, et par conséquent le poids d'acide chlorhydrique nécessaire pour décomposer le peroxyde, on peut calculer la quantité d'acide chlorhydrique que les corps étrangers ont absorbée.

Voici quelques analyses faites par Gay-Lussac sur divers oxydes de manganèse, qui indiquent la quantité de chlore obtenue, l'acide chlorhydrique resté dans la liqueur et celui qui a été consommé par les corps étrangers.

Manganèse d'Allemagne, en masse cristalline.

Chlore obtenu..............	95°,2	=	167°,3 d'acide.
Carbonate de soude pour saturation......			79°,0
Donc perte ou acide disparu...........			3°,9
			250°,2

Manganèse de la Mayenne.

Chlore obtenu..............	52°,5	=	92°,2 d'acide.
Carbonate de soude pour saturation......			127°,0
Perte ou disparu....................			31°,0
			250°,2

Manganèse de Bourgogne.

Chlore obtenu	68°,5	=	120°,4 d'acide.
Carbonate de soude pour saturation			103°,0
Perte ou disparu			26°,9
			250°,2

Manganèse de la Dordogne.

Chlore obtenu	68°,4	=	119°,7 d'acide.
Carbonate de soude pour saturation			103°,0
Perte ou disparu			27°,5
			250°,2

Manganèse du Cher.

Chlore obtenu	53°,5	=	94°,0 d'acide.
Carbonate de soude pour saturation			147°,0
Perte ou disparu			9°,2
			250°,2

Manganèse venant d'Angleterre.

Chlore obtenu	87°,9	=	154°,4 d'acide.
Carbonate de soude pour saturation			82°,0
Perte ou disparu			13°,8
			250°,2

On pourrait doser, approximativement, la proportion d'oxydes et de carbonates étrangers contenus dans les oxydes de manganèse, à l'aide d'une dissolution titrée d'acide chlorhydrique suffisamment étendue pour ne pas attaquer le peroxyde de manganèse.

On peut aussi, d'après un autre procédé de Gay-Lussac, reconnaître la valeur des oxydes de manganèse en déterminant la quantité d'oxygène que l'acide sulfurique peut déplacer. Un volume d'oxygène correspond à un volume double de chlore. Lorsque l'on chauffe le peroxyde de manganèse en présence de l'acide sulfurique concentré, on ob-

tient du sulfate de protoxyde de manganèse et 1 équivalent d'oxygène, comme le prouve l'équation suivante :

$$MnO^2 + SO^3,HO = HO + MnO,SO^3 + O.$$

Pour faire cette analyse, on introduit dans une petite cornue *a* (fig. 106) 3 grammes de peroxyde de manganèse et 25 centimètres cubes d'acide sulfurique très concentré ;

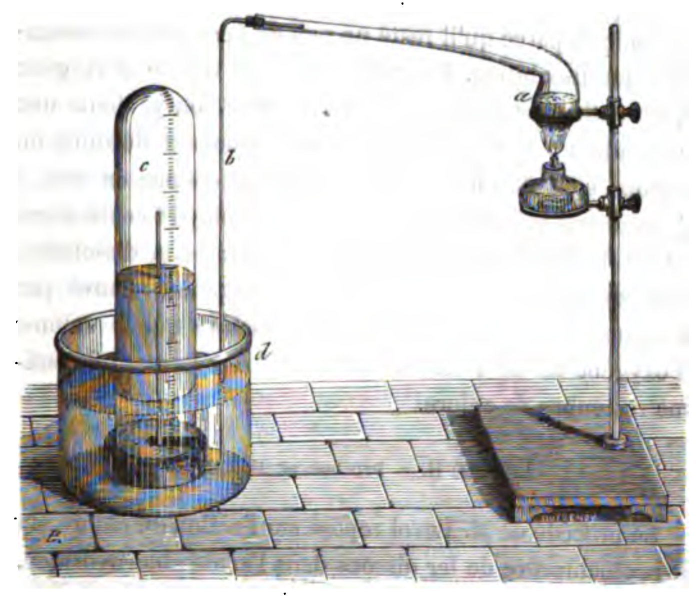


Fig. 106.

on adapte à la cornue un tube étroit *b* propre à recueillir les gaz, qui s'engage sous une éprouvette graduée *c*. L'extrémité de ce tube doit être assez élevée pour dépasser le niveau du liquide, lorsque l'opération est terminée. L'éprouvette plonge dans une cuve *d* contenant de l'eau alcaline, pour absorber l'acide carbonique fourni par les carbonates, qui accompagnent ordinairement les oxydes de manganèse.

On chauffe graduellement la cornue jusqu'au terme d'é-

bullition ; les vapeurs qui se forment se condensent dans le col et retombent dans la cornue. On cesse de chauffer lorsqu'il n'y a plus de dégagement de gaz. Après le refroidissement, on enlève le tube et on mesure le gaz oxygène en suivant les règles que nous avons fait connaître pour les corrections relatives à la pression, à la température et à la tension de la vapeur d'eau.

Ce procédé donne des résultats moins certains que le précédent, parce qu'il reste un peu de peroxyde de manganèse en dissolution. Pour déterminer le volume d'oxygène que contient ce peroxyde de manganèse, on y ajoute une dissolution titrée d'acide arsénieux pouvant détruire un volume égal de chlore qui correspond, comme on sait, à $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène. Ainsi, si l'on a employé 8 centimètres cubes de liqueur arsénieuse pour décolorer la dissolution rose de sulfate de peroxyde de manganèse fourni par 4 grammes de cet oxyde, on en conclura que le volume d'oxygène est de 4 centimètres cubes représentant 8 centimètres cubes de chlore.

ARTICLE II. — Procédé de M. Levol.

Le procédé de M. Levol repose sur l'action du chlore sur le protochlorure de fer dissous dans l'acide chlorhydrique. L'expérience démontre que ce sel ne laisse échapper aucune trace de chlore tant qu'il n'est pas transformé en perchlorure de fer. Il est basé également sur ce fait, que le chlorate de potasse, traité à chaud par l'acide chlorhydrique, laisse dégager autant d'équivalents de chlore qu'il contient d'équivalents d'oxygène. Les équations suivantes représentent ces deux réactions :

$$MnO^2 + 2ClH + 2FeCl = MnCl + 2HO + Fe^2Cl^3$$

$$KO,ClO^5 + 6ClH = KCl + 6HO + Cl^6.$$

Ainsi, en déterminant la quantité de perchlorure de fer qui se forme, on trouve par le calcul le volume du chlore qui s'est dégagé et on a, par conséquent, la richesse du manganèse.

3gr,980 de peroxyde de manganèse pur, traités par l'acide chlorhydrique, dégagent 1 litre de chlore sec, pesant 3gr,170 et représentant 100 degrés chlorométriques. Ce chlore suffit pour transformer en perchlorure de fer le protochlorure obtenu avec 4gr,858 de fer. Mais avec les oxydes de manganèse du commerce, la quantité de chlore étant insuffisante pour perchlorurer le fer, on achève la chloruration avec une quantité connue de chlore. On se sert pour cela d'une solution aqueuse de chlorate de potasse contenant 1gr,829 pour 100 de ce sel bien pur. Ces 100 grammes de solution renferment 3gr,170 de chlore ou 100 degrés chlorométriques.

Pour faire cette analyse, on introduit 4gr,858 de fil de clavecin dans un matras de 3 décilitres de capacité, à col court et un peu large (fig. 107), que l'on peut fermer par un bouchon de liége portant un tube droit, effilé à sa partie inférieure et surmonté d'un entonnoir. On y verse ensuite environ 100 grammes d'acide chlorhydrique pur et concentré, on bouche imparfaitement l'appareil afin que l'hydrogène puisse se dégager librement, et l'on chauffe légèrement le ballon pour favoriser la dissolution, en ayant soin de l'incliner pour éviter les pertes. Lorsque le fer est dissous, on ajoute dans le ballon 3gr,980 d'oxyde de manganèse à essayer que l'on a renfermé dans du papier sous la forme d'une petite cartouche, on agite l'appareil et on le referme avec le bouchon qui porte le tube à entonnoir. On fait bouillir pendant quelques minutes, puis on

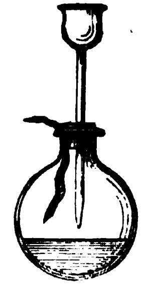


Fig. 107.

retire le ballon du feu et on suspend au bouchon, dans l'intérieur, une bandelette humide de papier de tournesol.

Les manganèses du commerce contenant toujours des corps étrangers, il est évident que les 3^{gr},980, sur lesquels on a opéré, sont insuffisants pour transformer en perchlorure le protochlorure de fer provenant de 4^{gr},858 de fer. C'est pour déterminer le protochlorure de fer restant et pour achever la chloruration, que l'on emploie une dissolution titrée de chlorate de potasse. A cet effet, on remplit une burette de liqueur normale, que l'on verse goutte à goutte dans le tube à entonnoir jusqu'au moment où le papier de tournesol commence à se décolorer. Le chlore est alors en excès, et tout le fer est à l'état de perchlorure. On note le volume de la solution normale de chlorate de potasse qu'il a fallu verser, et puisque 100 centimètres cubes de cette liqueur contiennent 3,170 de chlore, on aura par un simple calcul la quantité de chlore contenue dans la solution employée. Ainsi le titre d'un manganèse dont l'essai aura exigé 40 centimètres cubes de chlorate de potasse, sera 100 — 40 = 60° chlorométriques. Ou bien encore supposons que :

Le titre du manganèse soumis à l'essai plus la solution de chlorate de potasse..........................	= 100° chlorométriques.
Et les degrés appartenant au chlorate.....	= 15°
Le titre du manganèse sera.............	= 85°

L'expérience prouve qu'il faut ajouter dans un petit ballon contenant de l'acide chlorhydrique pur, un demi-centimètre cube de solution normale de chlorate de potasse pour décolorer le papier de tournesol. Il faudra donc retrancher ce volume de celui qu'on a employé pour avoir exactement le titre des manganèses.

ARTICLE III. — ESSAI DES MANGANÈSES PAR L'ACIDE OXALIQUE.

On peut déterminer la richesse des manganèses du commerce en les traitant par l'acide oxalique et un excès d'acide sulfurique. Il se forme du sulfate de protoxyde de manganèse et il se dégage de l'acide carbonique.

$$MnO^2 + SO^3 + C^2O^3,3HO = MnO,SO^3 + 3HO + 2CO^2.$$

On reçoit l'acide carbonique dans une dissolution de baryte, et le poids du carbonate de baryte obtenu indique le titre de l'oxyde de manganèse ; en effet, un équivalent de peroxyde de manganèse correspond à deux équivalents de carbonate de baryte.

Le procédé analytique imaginé par MM. Frésénius et Will, fournit des résultats tellement certains que nous croyons devoir le décrire, bien qu'il n'appartienne pas à la méthode des volumes. Il repose sur la réaction précédente et sur la perte de poids, provenant de l'acide carbonique formé, qu'éprouve un appareil pesé d'avance. On se sert du petit appareil (fig. 108), que nous avons déjà employé pour le dosage de l'acide carboniqne. Le ballon A doit avoir une capacité d'environ 75 centimètres cubes et le ballon B de 60. On introduit dans celui-ci 25 ou 30 centimètres cubes d'acide sulfurique, et dans le ballon A 2gr,97 de peroxyde de manganèse pulvérisé, 2gr,5 d'oxalate neutre de

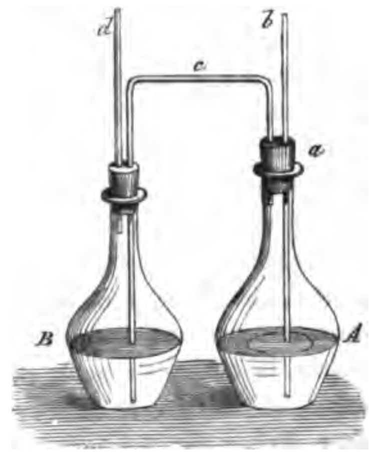


Fig. 108.

potasse et environ 25 centimètres cubes d'eau. On bouche alors le tube *a* avec de la cire molle, on ferme l'appareil avec soin et on le pèse. Puis on aspire par le tube *d*, afin de faire passer par le tube *c* un peu d'acide sulfurique dans le ballon, qui contient l'oxyde de manganèse et l'oxalate de potasse ; l'acide carbonique se dégage et le liquide du ballon A se colore en rouge par la production d'un peu de sel de peroxyde de manganèse. On fait arriver de l'acide sulfurique jusqu'à ce que tout l'oxyde de manganèse soit décomposé. Celui-ci est alors entièrement dissous, et il ne se dégage plus d'acide carbonique. Pour chasser tout l'acide carbonique dissous, on fait arriver dans le ballon A, par aspiration, une quantité d'acide sulfurique assez forte pour que le liquide s'échauffe. On enlève ensuite le bouchon de cire et, en aspirant, on fait passer lentement un courant d'air dans l'appareil, de manière à enlever tout l'acide carbonique. Après le refroidissement, on pèse l'appareil et la perte qu'il a éprouvée représente le poids de l'acide carbonique dégagé.

Le poids de l'acide carbonique est presque égal à celui du peroxyde de manganèse décomposé ; en effet, 100 d'acide carbonique correspondent à 98,989 de peroxyde de manganèse. Si l'on prenait par conséquent 0gr,98989 de manganèse, chaque centigramme d'acide carbonique correspondrait à un centième de peroxyde de manganèse, mais, comme la quantité d'acide carbonique formé serait trop faible, on multiplie ce chiffre par 3, et on a 2,97. Il faudra donc diviser par 3 le nombre de centigrammes obtenus pour l'acide carbonique, et l'on trouvera la quantité de peroxyde de manganèse contenue en centièmes dans le manganèse essayé. Si le peroxyde de manganèse était pur, 2,97 produiraient 3,00 d'acide carbonique.

Lorsque les manganèses contiennent des carbonates, on

verse sur l'échantilion à essayer de l'acide sulfurique très étendu, on agite, et lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé, on chasse celui qui a été dissous, en élevant doucement la température du ballon. On remplit alors avec 3 grammes d'acide oxalique un petit tube de verre fermé par un bout, on y attache un fil qu'on fixe entre le bouchon et le col du ballon A au-dessus de la liqueur. On pèse l'appareil, puis on laisse tomber le petit tube en soulevant le bouchon du ballon qu'on referme immédiatement après. Il se dégage aussitôt de l'acide carbonique, et on termine l'analyse d'après les règles que nous venons d'exposer.

L'essai des manganèses par les poids donne des résultats exacts, mais il exige de bonnes balances, et l'emploi d'assez grands ballons de verre rend les pesées incommodes. Nous préférons donc la méthode volumétrique.

On peut employer également l'acide oxalique pour l'analyse volumétrique des manganèses ; ceux-ci sont désoxydés par cet acide, et on détermine la quantité d'acide oxalique non décomposé par le permanganate de potasse. Un équivalent d'acide oxalique décompose un équivalent de peroxyde de manganèse. Pour faire l'expérience, on met dans un ballon un poids connu de manganèse pulvérisé ; on y ajoute un volume également connu d'acide oxalique titré et quelques centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, on chauffe et, si tout le manganèse n'est pas attaqué, on y verse encore quelques centimètres cubes d'acide oxalique et un peu d'acide sulfurique. Lorsque le manganèse est réduit, on détermine le volume de la liqueur et on verse dans une portion de cette liqueur filtrée une dissolution titrée de caméléon. Mais cette réaction n'a pas une netteté suffisante, et nous préférons l'une des trois méthodes précédentes.

L'essai des manganèses se fait facilement à l'aide du sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque. 1 équivalent de peroxyde de manganèse suroxyde 2 équivalents de ce sel ; ainsi, il faut 1gr,111 de peroxyde de manganèse pour transformer en sel de fer au maximum 10 grammes de ce sel double. Pour faire cette analyse, on met dans un ballon 1,111 de manganèse à essayer, on y ajoute de 7 à 9 grammes de sulfate double de fer et d'ammoniaque suivant la richesse présumée de l'échantillon, on y verse un excès d'acide chlorhydrique fumant, on y ajoute quelques fragments de bicarbonate de soude et on ferme avec soin le ballon qui communique, à l'aide d'un tube de verre, avec un autre ballon rempli d'eau. Lorsque le dégagement d'acide carbonique a cessé on chauffe l'appareil ; quand tout le manganèse est dissous, on laisse refroidir et on dose le protoxyde de fer qui reste dans la liqueur au moyen d'une dissolution titrée de permanganate de potasse : ce procédé fournit de bons résultats.

M. Astley Price emploie un procédé qui est basé sur la conversion de l'acide arsénieux en acide arsénique, au moyen du chlore et d'une dissolution de permanganate de potasse. Le manganèse que l'on veut essayer est dissous dans une dissolution chlorhydrique normale d'acide arsénieux, et l'on dose, à l'aide du permanganate de potasse, l'acide arsénieux sur lequel le chlore n'a pas réagi.

On prépare la solution normale d'acide arsénieux en dissolvant dans la potasse 113gr,53 d'acide arsénieux, chiffre qui correspond à 100 grammes de peroxyde de manganèse pur, et en ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique pur, de manière à former un litre.

Pour obtenir la solution titrée de permanganate de potasse, on étend 50 centimètres cubes de la liqueur arsé-

nieuse, ce qui correspond à 5 grammes de peroxyde de manganèse, et on détermine le nombre de centimètres cubes nécessaires à la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique.

Lorsqu'on veut titrer un échantillon de manganèse, on en met 10 grammes dans un petit ballon, on y ajoute 100 centimètres cubes de liqueur arsénieuse, et on adapte le tube à boules de M. Will, plein d'une solution de potasse caustique (fig. 109). On chauffe, et lorsque la dissolution est complète, on laisse refroidir puis on décante le liquide contenu dans le ballon, auquel on ajoute celui de l'appareil à boules. On étend d'eau la liqueur, et on détermine par le permanganate de potasse la quantité d'acide arsénieux qui n'a pas été oxydée par le chlore. On aura ainsi la valeur de l'échantillon de manganèse.

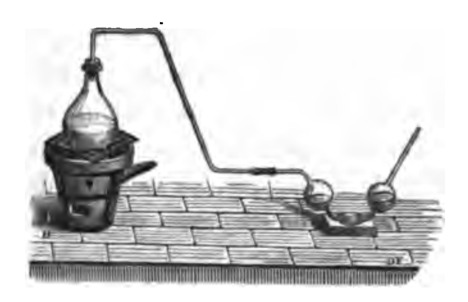


Fig. 109.

Lorsqu'on dissout l'oxyde de manganèse à chaud dans la liqueur arsénieuse, il se forme du chlorure d'arsenic qui est volatil ; mais on évite une perte de chlore en employant une liqueur arsénieuse étendue et en adaptant au ballon un tube à boules.

On a proposé de déterminer la valeur des manganèses du commerce, soit en réduisant le manganèse par un sel de protoxyde de fer et en dosant le reste du protoxyde par

une solution titrée de bichromate de potasse, soit par le protochlorure d'étain et le bichromate de potasse, soit en absorbant le chlore par l'iodure de potassium et titrant avec l'acide sulfureux et la solution d'iode. On a proposé également d'absorber le chlore dans l'arsénite de potasse et de titrer avec la dissolution d'iode ; mais ces procédés ne nous semblent pas préférables à ceux de Gay-Lussac et de M. Levol.

CHAPITRE XII.

FER, FONTE, ACIERS ET MINERAIS DE FER.

L'essai des minerais de fer se fait, par la méthode ancienne, en chauffant dans un creuset brasqué, à la température d'un feu de forge, pendant une heure et demie, un mélange de 10 grammes de minerai et d'un fondant dont la composition varie suivant la nature du minerai. Après le refroidissement, on pèse et on examine la fonte et le laitier. Par d'autres expériences, on détermine la proportion d'eau, d'acide carbonique, de sesquioxyde de fer, de carbonate de chaux et de magnésie, de quartz et d'argile, qui composent ordinairement les minerais de fer. Ce procédé n'est pas rigoureux ; le poids de la fonte dépend de la composition des fondants. On sait d'ailleurs qu'elle retient du carbone, de la silice, du manganèse, etc.

La séparation des principes qui forment les minerais de fer exige de nombreuses recherches et une grande habileté de la part de l'opérateur.

ARTICLE PREMIER. — Procédé de M. Margueritte.

M. Margueritte (1) a fait connaître un mode d'analyse

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XVIII, p. 244.

plus exact que les procédés anciens et d'une exécution tellement simple et rapide que les personnes les moins expérimentées peuvent l'employer. Ce procédé repose sur l'action du permanganate de potasse sur les sels de fer au minimum. Ces sels se peroxydent sous l'influence du permanganate de potasse qui se décolore, et tant qu'il reste du protoxyde de fer, le caméléon se détruit ; mais aussitôt que tout le fer est passé au maximum, une goutte de permanganate de potasse suffit pour donner à la liqueur une teinte rose très marquée. La quantité de permanganate de potasse employée correspond au fer peroxydé. — La couleur si riche du caméléon permet de saisir exactement le moment où cette conversion est opérée.

Dans cette réaction, l'équivalent de permanganate de potasse peroxyde 10 équivalents de protoxyde de fer, comme le démontre l'équation suivante :

$$KO,Mn^2O^7 + 10FeO = 2MnO + 5Fe^2O^3 + KO.$$

La liqueur doit contenir une quantité suffisante d'acide pour dissoudre le peroxyde de fer, le protoxyde de manganèse et la potasse qui se produisent dans cette réaction.

Les minerais de fer que l'on veut analyser sont traités par l'acide chlorhydrique, afin de convertir le fer en protochlorure et en perchlorure, puis on ajoute à la dissolution du zinc ou du sulfite de soude pour ramener au minimum le peroxyde de fer. Cette opération est indispensable, puisque celui-ci ne réagit pas sur le permanganate de potasse. Lorsqu'on emploie le sulfite de soude, il faut faire bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfureux.

§ 1. Préparation du permanganate de potasse.

Pour préparer le permanganate de potasse, on broie dans un mortier trois parties de potasse caustique, deux

parties de peroxyde de manganèse et une partie de chlorate de potasse avec une petite quantité d'eau, puis on chauffe au rouge sombre ce mélange dans un creuset, pendant une heure et demie. Après le refroidissement, on détache la masse, on la pulvérise et on la mêle avec trois ou quatre fois son poids d'eau. La dissolution contenant du manganate de potasse, KO,MnO^3, prend une couleur verte; mais, comme ce sel est instable, il se transforme, en présence des acides et même de l'eau, à une température élevée, en permanganate de potasse. On ajoute donc à la solution de manganate de potasse de l'acide azotique étendu de la moitié de son volume d'eau, jusqu'à ce que la liqueur ait pris une couleur pourpre. On la laisse déposer, puis on peut la décanter pour séparer le peroxyde de manganèse, mais il vaut mieux la filtrer sur du verre en poudre ou de l'amiante. On la conserve à l'abri de l'air et de la lumière dans des flacons bouchés à l'émeri.

On peut obtenir le permanganate de potasse en cristaux volumineux, réguliers et brillants. Ce sel se décompose, à une température élevée, en oxygène, en peroxyde de manganèse et en potasse; l'hydrogène, les carbures d'hydrogène, le phosphore et le soufre en opèrent la décomposition. Les acides concentrés, tels que l'acide sulfurique et l'acide azotique, se transforment à chaud en oxygène, qui se dégage, et en peroxyde de manganèse, qui se précipite. Les composés nitreux, l'acide sulfureux, les sels de fer, d'étain, de manganèse et de mercure au minimum, décolorent le permanganate de potasse. Le sucre et la potasse le ramènent à l'état de manganate de potasse, et la liqueur devient verte. Par un contact plus prolongé, le sucre détruit le manganate lui-même et le convertit en sesquioxyde de manganèse.

Quoique le permanganate de potasse soit décomposé par

un grand nombre de corps, il a une stabilité suffisante pour être employé comme liqueur normale, et j'ai reconnu que, lorsqu'il est conservé à l'abri de la lumière solaire et des matières organiques, il ne change de titre qu'au bout d'un temps assez long ; cependant il faut toujours s'assurer du titre exact de la liqueur normale au moment de faire une analyse.

§ 2. Détermination du titre de la liqueur.

M. Margueritte détermine le titre de la dissolution de permanganate de potasse à l'aide du fer métallique, dissous à l'état de protoxyde. On prend 1 gramme de fils de clavecin que l'on fabrique avec du fer pur (1), on le dissout dans 20 ou 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, exempt de fer et d'acide sulfureux, et on ajoute à la dissolution assez d'eau pour former environ un litre de liqueur. On remplit ensuite de cette solution, jusqu'au zéro, une burette graduée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètre cube. La coloration du liquide est tellement prononcée, qu'il est presque impossible d'apercevoir le bas du ménisque ; il faut donc lire le haut de la courbe, et encore on n'y parvient facilement qu'en plaçant un papier blanc derrière la burette.

On verse ensuite la liqueur titrée goutte à goutte dans la dissolution de protochlorure de fer, que l'on agite pour rendre la réaction plus prompte. Le permanganate de potasse est détruit, le fer se peroxyde, la liqueur prend une teinte jaunâtre et enfin, lorsque tout le fer est converti en sel de fer au maximum, la coloration rose caractéristique

(1) Le fil de clavecin contient des traces de corps étrangers qui, suivant Berzelius, en forment les $\frac{5}{1000}$. Il faudrait done, pour avoir des résultats rigoureux, prendre $4^{gr},882$ de fer au lieu de $4^{gr},858$, mais dans la pratique cette correction n'est pas nécessaire.

se manifeste. On cesse alors de verser, et on lit le nombre de divisions employées pour la production de ce phénomènè. Si l'on a versé, par exemple, 33 centimètres cubes de liqueur pour peroxyder un gramme de fer, il est évident que s'il ne fallait que 20 centimètres cubes pour élever au maximum le fer au minimum contenu dans 1 gramme de minerai, on aurait la quantité de ce métal par la proportion suivante :

$$33 : 1000 :: 20 : x \ldots x = 0^{gr},606.$$

La dissolution de permanganate de potasse ne doit pas être trop concentrée ; elle pourrait donner lieu dans ce cas à des erreurs assez considérables. Il faut qu'un gramme de fer corresponde, autant que possible, à 30 ou 35 centimètres cubes de liqueur normale ; si celle-ci est trop forte, on la rend plus faible par des additions convenables d'eau.

On a employé aussi l'acide oxalique pour titrer le permanganate de potasse. Si l'on verse une dissolution de caméléon dans l'acide oxalique, la couleur rouge disparaît d'abord, et, lorsque tout l'acide est détruit, on observe une teinte rosée persistante. Dans cette réaction, un équivalent d'acide oxalique se combine avec un équivalent d'oxygène fourni par le permanganate de potasse, et se convertit en acide carbonique. Ainsi, pour un même nombre d'équivalents, le fer décompose moitié moins de permanganate de potasse que l'acide oxalique : l'expérience confirme du reste cette donnée théorique. On calcule ensuite la quantité de substance, en transformant le volume du caméléon employé en centimètres cubes d'acide oxalique normal.

Nous ne pensons pas que, dans l'industrie, on puisse employer facilement l'acide oxalique pour titrer le permanganate de potasse. Ce procédé exige l'emploi d'un nouveau réactif, et ce n'est que par un calcul en quelque sorte indi-

rect que l'on peut déterminer la quantité de fer contenue dans un minerai. Nous préférons donc le moyen proposé par M. Margueritte, en raison de sa simplicité, bien que nous reconnaissions que le fil de clavecin n'est pas du fer chimiquement pur, et que pour chaque épreuve il faut en dissoudre 1 gramme. Avec l'acide oxalique, la réaction ne s'opère pas immédiatement ; il faut attendre quelques instants pour qu'elle se produise, et il est nécessaire de faire bouillir au contact de l'air.

M. Mohr a proposé de substituer au fer métallique le sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque, qui cristallise facilement et qui se conserve sans altération au contact de l'air. Ce sel contient un équivalent de protoxyde de fer et me semble convenable comme moyen de dosage. Il suffit de dissoudre dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique 1 gramme de ce sulfate double, et d'y verser la dissolution de permanganate de potasse jusqu'à ce qu'une goutte en excès communique à la liqueur une teinte rosée. Connaissant la quantité de fer que renferme 1 gramme de sel double, on saura à combien de fer correspond un volume déterminé de caméléon. Le sulfate de fer et d'ammoniaque a l'inconvénient d'être peu connu dans les arts chimiques, et de ne pouvoir pas se conserver en dissolution. S'il présente des avantages réels dans les laboratoires, le fer métallique sera préféré par les manufacturiers.

§ 2. Analyse d'un minerai de fer.

Les composés les plus importants que l'on ait à examin sont la fonte, le fer spathique, le fer oxydé rouge, le fer oxydé jaune, et d'autres minerais naturels. On réduit en poudre fine le minerai à essayer, on en pèse 1 gramme que l'on met dans un ballon de la capacité d'un litre, et l'on y ajoute 20 ou 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique

pur et fumant. On chauffe ensuite modérément la liqueur jusqu'à ce que le minerai soit entièrement attaqué. Le fer se dissout complétement à l'état de protochlorure ou de perchlorure, quelle que soit la composition du minerai. L'acide chlorhydrique a l'avantage de n'exercer aucune action oxydante sur le protoxyde de fer.

Lorsqu'on a dissous le minerai de fer, on ajoute de l'eau jusqu'au tiers du ballon, et l'on ramène le perchlorure de fer au minimum, à l'aide de 6 grammes de zinc exempt de fer. Pour reconnaître la pureté du zinc, on en dissout quelques grammes dans l'acide chlorhydrique, on étend la solution d'eau distillée et on y ajoute une goutte de permanganate de potasse. Celui-ci se décolore si le zinc contient du fer; si, au contraire, la couleur rose se manifeste, on pourra le considérer comme exempt de fer. Si le zinc n'était pas parfaitement pur, il faudrait, selon M. Margueritte, savoir le nombre de gouttes de caméléon que 6 grammes de ce métal décolorent, et les soustraire du chiffre fourni par l'analyse du minerai. Pour obtenir une réduction complète, il est préférable de se servir de tournure de zinc; la dissolution doit se faire modérément. La liqueur, qui était d'abord jaunâtre, devient verte, puis incolore. On s'assure du reste que tout le fer est à l'état de protochlorure, au moyen du sulfocyanure de potassium, qui ne produit aucune coloration rouge si la réduction est complète. Si on ne remarque pas de paillettes brillantes de cuivre ou d'arsenic, la filtration n'est pas nécessaire.

On étend ensuite la liqueur d'une nouvelle quantité d'eau, de manière à remplir les trois quarts environ de la capacité du ballon, et on verse goutte à goutte la dissolution titrée de permanganate de potasse jusqu'à ce que la coloration rose se manifeste. On lit alors sur la burette le nombre des divisions employées, et on trouve par le calcul la richesse

du minerai ou du composé de fer à essayer. S'il a fallu, par exemple, 25 divisions de caméléon pour peroxyder 1 gramme de minerai, et si le titre de la liqueur est de 33 centimètres cubes, pour 1 gramme de fer, on aura la quantité de fer par la proportion suivante :

$$33 : 1 :: 25 : x \ldots x = 0,757.$$

On peut également réduire la solution de peroxyde de fer à l'aide du sulfite de soude ; on chasse ensuite par l'ébullition l'excès d'acide sulfureux. Mais l'emploi de ce gaz comme corps réducteur présente quelques inconvénients. En effet, il colore en brun rouge le perchlorure de fer, et, s'il n'est pas entièrement expulsé, il réduit le caméléon comme les sels de protoxyde de fer. Le zinc doit donc être préféré au sulfite de soude dans l'application pratique du procédé de M. Margueritte.

Ce procédé peut être employé pour l'essai des fers, des aciers, des fontes, des battitures de fer, des scories de forges, etc.

Il n'existe aucune difficulté pour l'essai des fers et des aciers ; on les dissout dans l'acide chlorhydrique et on y verse la liqueur normale, comme nous l'avons exposé précédemment.

Le dosage du fer contenu dans les scories des hauts fourneaux est très important. Les scories sont généralement formées de silicates fondus de chaux, de protoxyde de fer et de manganèse. On les dissout dans l'acide chlorhydrique, on évapore la solution jusqu'à siccité pour rendre l'acide silicique insoluble, on redissout le chlorure dans l'eau distillée, et, après avoir opéré la réduction du peroxyde de fer par le zinc, on dose le fer à l'aide du caméléon.

La fonte laisse quelquefois, lorsqu'on l'a dissoute dans l'acide chlorhydrique, une matière huileuse qui réagit sur

le permanganate de potasse. Dans ce cas, on évapore la dissolution jusqu'à siccité avec du chlorate de potasse, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique, on réduit par le zinc et l'on ajoute le caméléon.

Pour éviter la conversion du protoxyde de fer en peroxyde par l'action de l'oxygène de l'air, on a conseillé d'introduire dans le ballon contenant le minerai et l'acide chlorhydrique du bicarbonate de soude ; il se dégage de l'acide carbonique qui expulse l'air. On a proposé même de faire passer dans le vase un courant d'acide carbonique fourni par un appareil. Mais dans la pratique, ces précautions ne paraissent avoir aucune utilité. En effet, l'expérience démontre que les sels de protoxyde de fer dissous dans une liqueur acide ne se peroxydent que très lentement.

M. Margueritte s'est assuré, par des expériences directes, que les substances nombreuses contenues dans les minerais de fer n'apportent aucun obstacle à l'application de son procédé. A cet effet, il a mêlé successivement une quantité connue de fer avec le zinc, la chaux, l'alumine, la magnésie, l'acide silicique, le manganèse, le titane, le tungstène, et les résultats de l'analyse n'ont pas été modifiés.

Le cobalt, le nickel et le chrome n'empêchent pas d'apprécier la coloration rose du permanganate de potasse et sont sans action sur ce composé. L'arsenic et le cuivre pourraient altérer les résultats de l'analyse ; en effet, l'acide arsénique est ramené à l'état d'acide arsénieux par l'acide sulfureux, et les sels de bioxyde de cuivre deviennent sels de protoxyde et peuvent alors réduire le caméléon. Mais, si on se sert de zinc, au lieu d'acide sulfureux, pour obtenir la dissolution de fer au minimum, l'arsenic et le cuivre sont précipités sous la forme de particules brillantes, métalliques, et on les sépare par la filtration. On lave le

filtre et on réunit les eaux de lavage à la solution ferrugineuse.

Pour analyser, par la méthode de M. Margueritte, un composé contenant du protoxyde et du peroxyde de fer, on en prend 1 gramme que l'on dissout dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant, et on y ajoute assez d'eau pour former environ 1 litre de dissolution. Puis on y verse du permanganate de potasse titré, jusqu'à ce que la liqueur prenne une coloration rose. Il convient, dans ce cas, d'opérer dans un ballon rempli d'acide carbonique, pour empêcher l'action de l'air sur le protoxyde de fer. Si l'on a employé 12 centimètres cubes de caméléon, on trouvera la quantité de fer qui est à l'état de protoxyde par la proportion suivante :

$$33 : 1000 :: 12 : x \ldots \; x = 0{,}363.$$

Pour déterminer la proportion de fer à l'état de peroxyde, on dissout, dans une autre expérience, au moyen de l'acide chlorhydrique, 1 gramme du composé à essayer, on réduit le peroxyde par le zinc et l'on reconnaît, à l'aide du procédé ordinaire, le poids du fer. Supposons qu'il ait fallu 20 centimètres cubes de caméléon pour produire la teinte rose, la proportion suivante donnera la quantité de fer :

$$33 : 1000 :: 20 : x \ldots \; x = 0{,}606.$$

Si l'on retranche $0^{gr},363$, qui représentent la quantité de fer au minimum, de $0^{gr},606$, qui est le poids total du fer, la différence, 0,243, exprime la proportion de fer au maximum.

On peut convertir ces quantités de fer en protoxyde et en peroxyde de fer par les proportions :

$350 : 450 :: 0{,}353 : x \ldots \; x = 0{,}466$ de protoxyde de fer.

$700 : 1000 :: 0{,}243 : x \ldots \; x = 0{,}347$ de peroxyde de fer.

Le procédé de M. Margueritte, qui est d'une exécution simple et rapide, et qui fournit des résultats satisfaisants, est préférable aux moyens que l'on mettait en usage autrefois pour doser le protoxyde et le peroxyde de fer. Ainsi, le procédé qui consiste à faire passer un courant d'acide sulfhydrique à travers les deux oxydes dissous dans l'acide chlorhydrique, à recueillir et à peser le soufre pour avoir la proportion de peroxyde, exige de grandes précautions et donne des résultats incertains.

Berzélius a proposé d'introduire le protochlorure et le perchlorure de fer obtenus au moyen de l'acide chlorhydrique, dans un flacon plein d'acide carbonique, et d'y ajouter de l'argent en poudre, qui réduit le perchlorure de fer et forme du chlorure d'argent. La quantité de chlorure d'argent obtenu indique la proportion de peroxyde de fer.

M. Oppermann a proposé de doser le fer à l'état de protoxyde au moyen d'une dissolution titrée de chlore, qui possède la propriété de transformer en un équivalent de peroxyde de fer deux équivalents de protoxyde, et qui ne réagit sur le sulfate d'indigo que lorsque le fer est peroxydé.

Pour faire cette analyse, on dissout un poids connu du composé à essayer dans l'acide chlorhydrique, et on y ajoute une ou deux gouttes de sulfate d'indigo. D'un autre côté, on prépare une liqueur titrée de chlorure de chaux contenant, pour 100 centimètres cubes, 5 décigrammes de chlore. On remplit une burette avec cette liqueur, que l'on verse goutte à goutte dans la solution ferrugineuse acide. On agite et, aussitôt que l'indigo est décoloré, on note le nombre de centimètres cubes employés; comme chaque centimètre cube correspond à $0^{gr},010$ de protoxyde de fer, on trouvera facilement la quantité de celui-ci. En effet, un

équivalent de chlore, 443,20, transforme deux équivalents de protoxyde de fer, ou 900,00 en peroxyde de fer. Par conséquent, 50,4 de chlore peroxydent 100 de protoxyde de fer.

Au lieu de sulfate d'indigo, on pourrait employer une dissolution de cyanure rouge de potassium et de fer qui ne donne plus avec la liqueur de précipité bleu, lorsque la suroxydation est complète.

CHAPITRE XIII.

ZINC.

L'oxyde de zinc possède, comme on sait, la propriété de se dissoudre facilement dans un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, de sorte qu'on peut l'isoler de cette manière d'un grand nombre de combinaisons. Il suffit, en effet, de verser dans la solution ammoniacale du sulfure de sodium pour précipiter le zinc à l'état de sulfure de zinc; le volume de liqueur sulfureuse fait connaître la quantité de zinc.

Pour bien juger le point de saturation et pour ne pas le dépasser, on ajoute à la dissolution ammoniacale quelques gouttes de perchlorure de fer qui donnent, en présence de l'ammoniaque, un précipité floconneux d'hydrate d'oxyde de fer de couleur rougeâtre. Si l'on y verse ensuite peu à peu du sulfure de sodium, la liqueur blanchit par le sulfure de zinc qui se produit, et tant qu'il reste du zinc en dissolution, on remarque que l'hydrate de peroxyde de fer conserve sa couleur rougeâtre; mais, au moment où tout le zinc est précipité, le sulfure transforme l'hydrate de peroxyde de fer en sulfure noir.

On se sert pour le dosage du zinc d'une dissolution titrée

de sulfure de sodium. Cette liqueur a une concentration convenable, lorsque 17 à 18 centimètres cubes correspondent à 2 décigrammes de zinc pur. Pour titrer la liqueur normale, on dissout 2 décigrammes de zinc dans un petit ballon, à l'aide de l'acide chlorhydrique pur, et l'on y verse un mélange de 3 parties d'ammoniaque et de 1 partie de carbonate d'ammoniaque; l'oxyde de zinc se précipite d'abord, mais il ne tarde pas à se redissoudre dans un excès de mélange ammoniacal, et la liqueur devient limpide. Après avoir ajouté 4 gouttes de perchlorure de fer, qui donnent lieu à un précipité rougeâtre d'hydrate de peroxyde de fer, on y fait couler goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la liqueur titrée, jusqu'à ce que l'hydrate de peroxyde de fer devienne complétement noir. On compte alors le nombre de centimètres cubes employés.

Pour donner plus de précision à ce procédé, on déduit de la quantité de sulfure de sodium dépensée celle qui a servi à la conversion du peroxyde de fer en sulfure. Cette quantité est déterminée d'avance par un essai particulier. On ajoute à un mélange ammoniacal, analogue à celui qu'on a employé dans l'analyse, 4 gouttes de perchlorure de fer et on y verse la solution de sulfure de sodium qu'on veut titrer, jusqu'à ce que le précipité ait pris une couleur noire. C'est cette quantité qu'on doit déduire de celle qui a été employée pour précipiter le zinc et le fer. Si le nombre restant est égal, par exemple, à 18 centimètres cubes, chaque centimètre cube contient 0gr,0111 de zinc.

La solution normale de sulfure de sodium se conserve assez longtemps sans altération, à la condition qu'elle soit contenue dans un flacon bien bouché, et qu'elle ne soit pas exposée à l'action des rayons solaires. Il est cependant nécessaire de vérifier de temps en temps le titre de cette liqueur.

C'est par ce procédé que se fait, à la Vieille-Montagne, dans l'usine de Moncrset, l'analyse des minerais de zinc. Voici comment on opère :

On introduit dans un ballon de verre 1 gramme de minerai de zinc, une petite quantité d'acide chlorhydrique pur et quelques gouttes d'acide azotique pour oxyder le fer. On chauffe et, lorsque la matière est dissoute, on y ajoute un excès d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque; puis on filtre, on lave avec de l'eau légèrement ammoniacale, on produit avec 4 gouttes de perchlorure de fer le précipité rougeâtre, dont il a déjà été question, et l'on verse la liqueur titrée jusqu'à ce que ce dernier devienne noir. Le volume de dissolution titrée employé permet de calculer la quantité de zinc.

Supposons que l'on ait versé 32 centimètres cubes de liqueur titrée ; puisque chaque centimètre cube correspond à $0^{gr},0111$ de zinc, il est évident que le gramme de matière analysée renfermera $32 \times 0,0111 = 0^{gr},3552$, ce qui donne 35,52 pour 100.

Lorsque les minerais de zinc sont très pauvres, on opère sur 2 grammes de matière.

On reconnaît la présence du cuivre dans les minerais de zinc, par la couleur bleue que prend la solution ammoniacale. Le sulfure de sodium donne avec le cuivre un précipité noir qui vient contrarier l'opération et qui empêche de reconnaître le point de saturation de la liqueur, mais on peut séparer ce métal par une filtration. Cependant, lorsque la teinte bleue est légère on ne s'en préoccupe pas à la Vieille-Montagne, et l'on poursuit l'opération.

Nous verrons plus loin, en exposant le procédé volumétrique de M. Pelouze pour la détermination du cuivre, que ce métal est précipité de ses dissolutions par les sulfures avant les autres métaux, et que les sulfures de

zinc, de plomb, d'antimoine, de fer, de bismuth et d'arsenic décolorent l'azotate de cuivre ammoniacal en donnant naissance à du sulfure de cuivre. M. Pelouze a profité de cette propriété pour reconnaître dans le cuivre du commerce, dans les alliages et dans le sulfate de cuivre de très petites quantités de zinc.

Si l'on dissout dans l'acide azotique 10 grammes de cuivre et 5 milligrammes de zinc et si, après avoir saturé la liqueur par un excès d'ammoniaque, on la précipite à la température de son ébullition, par un léger excès de sulfure de sodium, le cuivre se convertit en oxysulfure et le zinc en sulfure. Si on les sépare ensuite de la liqueur, et si on les chauffe pendant quelques instants avec de l'ammoniaque et une très faible quantité d'azotate de cuivre, le sulfure de zinc se dissout. On sépare l'oxysulfure de cuivre, on décolore la liqueur par le sulfure de sodium et l'on obtient, immédiatement après la décoloration de la liqueur, avec le même sulfure alcalin un précipité blanc de sulfure de zinc, que l'on recueille sur un filtre. Ainsi, lorsque les deux métaux sont précipités par un excès de sulfure de sodium, on pourrait encore retrouver le zinc ; il suffirait pour cela de le faire rentrer en dissolution par l'azotate de cuivre ammoniacal et d'opérer comme précédemment.

L'oxysulfure de cuivre pur n'agit pas sur une dissolution de cuivre ammoniacale, mais s'il est mêlé avec le sulfure de zinc, le sel de cuivre est décoloré et cette décoloration indique la présence d'un métal étranger dans le cuivre.

Ce procédé permet de constater, dans l'alliage des bouches à feu, de très petites quantités de zinc qui est, assure-t-on, nuisible aux qualités du bronze. Il faudra seulement séparer par le filtre, l'acide stannique de la dissolution de cuivre.

Le mode de dosage du zinc, imaginé par M. Schwarz,

ournit des résultats exacts et permet d'exécuter facilement l'analyse des minerais de zinc. Ce procédé est basé sur l'action que le perchlorure de fer exerce sur le sulfure de zinc. On obtient dans cette réaction un dépôt de soufre, du chlorure de zinc et du protochlorure de fer :

$$(Fe^2Cl^3 + ZnS = 2FeCl + ZnCl + S.$$

On dose ensuite par une dissolution titrée de permanganate de potasse le protochlorure de fer qui s'est formé.

Pour faire cette analyse, on dessèche et on pulvérise le minerai de zinc, puis on introduit la poudre calcinée dans un flacon bouché à l'émeri, avec un mélange d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque pour dissoudre l'oxyde de zinc. Après avoir filtré et lavé avec de l'eau ammoniacale, on fait passer à travers la dissolution un courant d'acide sulfhydrique pour précipiter le zinc. On recueille sur un filtre le précipité, on le lave avec soin, puis on le met avec le filtre même dans un flacon de 800^{cc} (fig. 110) ; on y ajoute du perchlorure de fer, de l'eau chaude et de l'acide sulfurique concentré. On agite de temps en temps ; on remplit le flacon jusqu'au trait, on agite encore et on laisse déposer. Lorsque la liqueur est devenue claire, on en prend 50 centimètres cubes, on y ajoute beaucoup d'eau et d'acide sulfurique, et on termine l'essai par le dosage du protochlorure de fer, à l'aide d'une solution normale de permanganate de potasse. On ne devra pas oublier, dans le calcul, que le perchlorure de fer ne cède qu'un équivalent de chlore au zinc et que, par conséquent, 2 équivalents de fer correspondent à 1 équivalent de zinc.

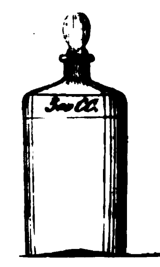


Fig. 110.

CHAPITRE XIV.

SELS D'ALUMINE.

ARTICLE PREMIER. — SULFATE D'ALUMINE DU COMMERCE.

Le sulfate d'alumine du commerce contient souvent du sulfate de zinc et des sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer. M. Jacquelain a proposé un procédé analytique qui lui paraît propre à déterminer promptement la composition de ce produit. Voici comment il opère : il dissout 4 grammes de sulfate d'alumine dans 100 grammes d'eau distillée, qu'il colore par la teinture de tournesol. Le liquide prend une teinte rouge, s'il contient un excès d'acide sulfurique. Il verse ensuite goutte à goutte une dissolution titrée de carbonate de potasse, jusqu'à ce que le précipité qui se forme d'abord cesse de se dissoudre. Le volume de liqueur employé fait connaître la quantité d'acide sulfurique.

On élève ensuite la température de la dissolution à 90 degrés, et l'on y verse la solution normale de carbonate de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. La liqueur employée équivaut au mélange de sulfates de protoxyde de fer, de zinc, d'alumine et de sesquioxyde de fer.

Après cette seconde épreuve, on peroxyde le fer par l'acide azotique à chaud, on dissout l'oxyde de zinc dans un excès d'ammoniaque, on jette sur un filtre, on lave et l'on ajoute à la liqueur filtrée une dissolution titrée de sulfure de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité. Ce dernier résultat indique la quantité de sulfate de zinc, et par conséquent le carbonate de potasse qui lui correspond. On aura ainsi la proportion de sulfates d'alumine, de sesquioxyde et de protoxyde de fer.

On ramène ensuite tout le fer à l'état de protoxyde, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution de 4 grammes de sel d'alumine et en portant la liqueur à l'ébullition, afin de chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Puis on dose le fer par une solution titrée de permanganate de potasse.

Si l'on fait le même essai sur 4 grammes de sel d'alumine, sans le traiter préalablement par l'hydrogène sulfuré, on pourra reconnaître la proportion des deux sulfates de fer.

On comprend que ces divers essais permettront de trouver enfin le poids du sulfate d'alumine. Ce mode de dosage est compliqué et offre quelques difficultés.

ARTICLE II. — SULFATE D'ALUMINE ET DE POTASSE.

On emploie dans les arts industriels des quantités considérables d'alun de potasse ou d'ammoniaque, et il serait à désirer que l'on pût, par un procédé exact et facile, apprécier leur valeur. Celui que nous indiquons ici n'a pas une grande précision, mais il peut être utile au point de vue industriel.

Si l'on ajoute de la teinture de tournesol à une dissolution de sels de zinc, de fer, de manganèse, de cobalt, etc., et si l'on précipite les oxydes métalliques par la potasse, on remarque que la teinte rouge du tournesol passe presque immédiatement au bleu avant que les oxydes ne soient précipités. Il n'en est pas de même des sels d'alumine neutres, comme l'alun à base de potasse. La teinture de tournesol rougie par ces sels conserve sa teinte rouge jusqu'à ce que toute l'alumine soit précipitée. Alors seulement elle passe au bleu. Par conséquent, le changement de couleur indique que la réaction est terminée.

L'hydrate d'alumine étant incolore, il est facile de reconnaître la coloration rouge ou bleue.

On pourrait apprécier approximativement par cette méthode la valeur de l'alun du commerce, en prenant comme terme de comparaison l'alun de potasse pur, et en employant une dissolution étendue et titrée de potasse.

Pour titrer cette liqueur, on dissout 5 grammes d'alun de potasse pur dans 500 centimètres cubes d'eau distillée, on y ajoute un peu de teinture de tournesol, et l'on y verse une dissolution étendue de potasse, jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte bleue. Le volume de liquide alcalin employé forme le titre correspondant à 5 grammes d'alun de potasse. On comprend que la richesse de l'alun du commerce sera proportionnelle à la quantité de potasse employée.

CHAPITRE XV.

ÉTAIN.

Il existe plusieurs procédés pour le dosage de l'étain par les volumes.

M. Gaultier de Claubry a fondé un moyen de déterminer la quantité des sels d'étain au minimum sur la propriété qu'ils ont de se transformer en sels de peroxyde sous l'influence d'une dissolution alcoolique d'iode.

La liqueur titrée dont il se sert est formée avec 1 gramme d'iode par décilitre d'alcool à 95 degrés centésimaux, et la dissolution de protochlorure d'étain est préparée en dissolvant 1 gramme de ce métal dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau, non aéré, de manière à former 1 litre. 10 centimètres cubes de dissolution titrée sont décolorés par 50 centimètres cubes de protochlorure d'étain contenant 5 décigrammes de ce métal.

Si le composé d'étain est insoluble dans l'acide chlorhy-

drique, on l'attaque par l'eau régale et on fait bouillir la liqueur avec des clous de fer pour ramener l'étain à l'état de protochlorure. On opère ensuite comme précédemment.

L'essai d'un mélange de sel de protoxyde et de peroxyde d'étain peut se faire en déterminant d'abord la quantité du premier par un dosage direct, et celle du second par un autre essai, après avoir fait bouillir le produit avec de l'acide chlorhydrique et du fer.

L'iode ne peut pas servir à doser l'étain allié avec le cuivre ou dans une solution contenant un arsénite, un sulfite, etc.

La dissolution d'iode s'altère assez rapidement, comme nous l'avons signalé ailleurs.

Le procédé de M. Gaultier de Claubry a conduit Cottereau à doser l'étain à l'état de protochlorure par une dissolution normale de chlore contenant 1 volume de ce gaz. On saisit le terme de l'opération à l'aide d'une solution de sulfate d'indigo qui ne se décolore que lorsque le protochlorure est entièrement transformé en bichlorure.

Cottereau préparait la liqueur titrée de protochlorure d'étain en dissolvant dans 1 litre d'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, 7gr,0596 de ce sel sec et bien cristallisé, ou mieux encore, en transformant, au moyen de l'acide chlorhydrique, 4gr,0225 d'étain pur et en étendant d'eau la dissolution acide, de manière à compléter le litre. Ce litre de liqueur normale d'étain doit être détruit exactement par un litre de dissolution de chlore. 1 gramme d'étain correspond à 248 centimètres cubes et demi de dissolution normale de chlore.

L'étain ne peut pas être dosé par ce procédé lorsqu'il est allié au cuivre; en effet, si l'on dissout ces deux métaux dans l'acide chlorhydrique, il se produit du protochlorure d'étain et du protochlorure de cuivre, qui, en présence du chlore, sont transformés l'un et l'autre en bichlorures. La

couleur bleue du sel de cuivre empêche, en outre, de saisir le moment où la réaction est terminée. Dans ce cas, Cottereau a imaginé de précipiter le cuivre de ses dissolutions par le zinc. Ainsi, si l'on remplace le cuivre par le zinc dans la dissolution, ce métal ne gêne en rien la réaction du chlore sur le protochlorure d'étain, et l'on peut doser celui-ci par le procédé ordinaire. Voici comment on opère : on réduit l'alliage en poudre fine et l'on en pèse une certaine quantité que l'on traite par l'acide chlorhydrique bouillant. L'étain est dissous avant le cuivre, et l'on remarque même que la dissolution ne renferme qu'une petite quantité de ce métal lorsque tout l'étain est transformé en protochlorure. Il n'est donc pas nécessaire, suivant Cottereau, de dissoudre tout l'alliage, et il suffit d'entretenir l'ébullition pendant une heure environ.

La dissolution des deux métaux étant opérée, on y introduit immédiatement des lames de zinc, et on les y laisse jusqu'à ce que tout le cuivre soit précipité et qu'une lame parfaitement décapée ne se colore pas en rouge dans la liqueur.

Lorsque la précipitation du cuivre est achevée, on filtre et l'on opère comme précédemment.

Ce procédé ne permet pas de doser l'étain, lorsqu'il est allié aux métaux qui peuvent former des perchlorures sous l'influence du chlore : tels sont le fer, l'antimoine, le mercure, etc. D'un autre côté, il est impossible de conserver une dissolution titrée de chlore ; on sait que ce corps décompose l'eau même à l'abri de la lumière.

M. Mène a établi le dosage de l'étain sur la propriété que possède le protochlorure d'étain d'enlever un équivalent de chlore au perchlorure de fer et de passer à l'état de perchlorure qui est incolore.

$$Fe^2Cl^3 + SnCl = 2(FeCl) + SnCl^2.$$

La décoloration du perchlorure de fer a lieu jusqu'au moment où le protochlorure d'étain est changé en perchlorure ; mais aussitôt que la liqueur se colore, c'est une preuve que la réaction est achevée. On comprend que si la dissolution de fer est titrée, on pourra calculer la quantité d'étain d'après le volume du sel de fer employé.

Pour titrer la dissolution de perchlorure de fer, on dissout 1 gramme d'étain pur dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, et l'on ajoute du zinc jusqu'à ce que la liqueur devienne incolore et limpide. Puis on verse dans cette dissolution le perchlorure de fer convenablement étendu d'eau, de manière que 100 divisions de la burette puissent perchlorurer complétement l'étain dissous.

Lorsqu'on veut doser l'étain, on introduit dans un ballon d'un demi-litre 1 gramme de la matière à analyser avec un mélange de 1 partie d'acide azotique et de 6 parties d'acide chlorhydrique ; on fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur devienne jaune et répande une odeur vive de chlore. L'étain est alors dissous à l'état de perchlorure, mais on y ajoute du zinc pour le transformer en protochlorure. On y verse goutte à goutte la dissolution titrée de perchlorure de fer jusqu'à ce que la liqueur devienne jaune rougeâtre ; on note le nombre de divisions de la burette, soit 70, et l'on trouve, par la proportion suivante, la quantité correspondante d'étain :

$$100 : 1 :: 70 : x \ldots x = 0^{gr},70.$$

Lorsque l'alliage contient du cuivre, du plomb et du fer, les deux premiers sont précipités par le zinc, et le fer est converti en protochlorure qui n'exerce aucune influence sur l'opération. Si l'étain renferme en outre de l'arsenic, on le chauffe d'abord dans un creuset brasqué pour volatiliser

celui-ci, et on le dissout ensuite dans le mélange d'acide azotique et d'acide chlorhydrique.

La coloration jaunâtre imprimée au liquide par le perchlorure de fer n'est pas assez prononcée pour avertir l'opérateur que l'essai est terminé. Il faut donc employer un réactif doué d'un pouvoir colorant plus énergique ; aussi M. Saint-Léger a-t-il eu la pensée d'appliquer au dosage de l'étain le permanganate de potasse, si heureusement employé par M. Margueritte pour la détermination du fer.

Le permanganate de potasse étant préparé par le procédé que nous avons indiqué, on le dissout dans l'eau et l'on y ajoute une quantité suffisante d'acide azotique, afin d'obtenir une liqueur d'un rouge violacé. Cette dissolution est ensuite titrée, comme celle de M. Margueritte, de manière que 1 gramme d'étain corresponde à environ 30 centimètres cubes de liqueur normale.

Pour faire l'analyse des composés d'étain, on en introduit 1 gramme dans un ballon d'un demi-litre, avec 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur contenant une petite quantité d'acide azotique. On chauffe, et après la dissolution de l'étain, on le ramène à l'état de protochlorure par le zinc distillé et en présence d'un excès d'acide chlorhydrique, pour redissoudre l'étain qui se précipite. Cela fait, on verse la liqueur titrée de permanganate de potasse qui est décolorée par le protochlorure d'étain ; mais lorsque le sel d'étain est parvenu au maximum de chloruration, une seule goutte de caméléon communique au liquide une coloration rose très facile à apprécier. On remarque que dans le dosage de l'étain la liqueur incolore prend une teinte rose plus tranchée que dans le dosage du fer. On trouve ensuite, par un simple calcul, la proportion d'étain contenue dans la substance analysée.

Cette méthode permet de déterminer dans un mélange

les proportions de sel d'étain au minimum et au maximum. Il faut pour cela faire deux opérations. Dans la première, on transforme le sel de protoxyde d'étain en sel de peroxyde, et le volume du permanganate de potasse employé fait connaître le poids du protochlorure d'étain.

Dans une seconde opération, on réduit le perchlorure d'étain d'une nouvelle quantité de liqueur, et l'on y verse également la dissolution titrée de permanganate de potasse. La lecture des divisions de la burette permettra de calculer la quantité de perchlorure ramené à l'état de protochlorure.

On réduit le perchlorure d'étain à l'aide du zinc ou bien de la grenaille d'étain, après avoir chassé l'excès d'acide de la dissolution. On fait bouillir et l'on obtient deux équivalents de protochlorure d'étain avec un équivalent de perchlorure. Il faut donc, dans ce cas, deux fois plus de permanganate de potasse pour reproduire du perchlorure d'étain, qu'il n'en faut pour transformer un seul équivalent de protochlorure d'étain. Il suffit par conséquent de prendre dans la deuxième opération la moitié des divisions de la burette, et l'on aura ainsi un nombre proportionnel à la totalité du perchlorure d'étain.

On emploie dans les arts des quantités considérables de sels d'étain pour obtenir les couleurs d'application dont on se sert dans la préparation des toiles destinées à recevoir l'impression des couleurs, etc. Il est donc important pour les fabricants d'impression de tissus de bien connaître la composition de ces sels.

Si la dissolution contenait du cuivre et de l'antimoine, ces deux métaux seraient précipités par le zinc et séparés ensuite par filtration ; quant au fer, après avoir fait un essai par le procédé ordinaire, on dissoudrait encore 1 gramme de matière dans l'acide chlorhydrique, et l'on précipiterait le fer par le zinc pur, en ayant le soin de ne pas laisser un

excès d'acide chlorhydrique. Après avoir séparé l'étain, on dose le fer avec la dissolution titrée de M. Margueritte, et l'on retranche le poids du fer de celui des deux métaux fourni par le premier essai.

L'arsenic se dégage à l'état d'arséniure d'hydrogène pendant la dissolution des métaux.

En opérant d'une manière inverse, on peut appliquer ce procédé au dosage des manganèses du commerce; en effet, si l'on transforme en permanganate de potasse un poids connu de minerai, et si l'on reconnaît la quantité de protochlorure d'étain acidifié par l'acide chlorhydrique nécessaire pour décolorer un volume déterminé de permanganate de potasse, on trouve le poids de ce sel et par conséquent celui du peroxyde de manganèse. On a en effet :

$$Mn^2O^7,KO + 5ClSn + 8ClH = ClK + 2ClMn + 8HO + 5Cl^2Sn.$$

$$5ClSn : Mn^2O^7KO :: p : x.$$

p indique le poids de protochlorure d'étain employé, et x le poids cherché de permanganate de potasse.

ARTICLE PREMIER. — Action du bichromate de potasse sur le protochlorure d'étain.

Un chimiste allemand, M. Streng, a fondé une méthode volumétrique générale sur la réduction des corps par le protochlorure d'étain et leur oxydation par le bichromate de potasse. Si l'on fait intervenir l'iode et l'amidon en présence des corps réducteurs, l'iodure bleu d'amidon ne se forme que lorsque ceux-ci sont entièrement oxydés par l'acide chromique.

Lorsqu'on veut doser des corps qui cèdent facilement une partie de leur oxygène, on les réduit par le protochlorure d'étain, et la couleur bleue ne se manifeste dans la liqueur

qu'après la décomposition complète du protochlorure d'étain par l'acide chromique. Les corps qui agissent comme l'oxygène, tels que l'iode, le brome et le chlore, donnent lieu aux mêmes phénomènes.

Par l'emploi combiné du protochlorure d'étain, du bichromate de potasse, de l'acide chlorhydrique, de l'empois d'amidon et de l'iodure de potassium, on pourra doser les éléments qui absorbent ou qui cèdent l'oxygène. De tous les corps réducteurs, tels que les sels de fer et de cuivre au minimum, l'acide sulfureux, l'acide arsénieux, le protochlorure d'étain est le plus convenable, suivant M. Streng. Le bichromate de potasse présente de son côté des avantages incontestables.

ARTICLE II. — Dissolutions titrées de protochlorure d'étain et de bichromate de potasse.

On peut obtenir la dissolution de protochlorure d'étain avec le sel d'étain du commerce, l'eau et l'acide chlorhydrique, mais il vaut mieux la préparer en dissolvant l'étain divisé avec de l'acide chlorhydrique dans un ballon de verre, muni d'un couvercle également en verre. On sait qu'une lame de platine rend l'action de l'acide chlorhydrique sur l'étain beaucoup plus vive. On obtient ainsi un liquide limpide et incolore qui doit contenir beaucoup d'acide libre.

Le protochlorure d'étain étant oxydable, on préfère déterminer son titre pour chaque analyse.

Quant au bichromate de potasse on peut l'obtenir facilement pur, et sa dissolution titrée se conserve longtemps. On reconnaît la présence du sulfate de potasse dans le bichromate de potasse, en décomposant celui-ci par le protochlorure d'étain, et en y versant ensuite du chlorure de baryum qui ne doit pas le troubler.

Pour préparer la dissolution de bichromate de potasse, on pèse $4^{gr},955$ (1) de ce sel fondu, que l'on introduit dans un flacon d'un litre avec de l'eau distillée, à 15 degrés centig. On agite et, lorsque la dissolution est opérée, on remplit le flacon jusqu'au trait.

L'acide chromique du bichromate de potasse ne cède aux corps rédacteurs que la moitié de son oxygène ou 3 équivalents d'oxygène pour 2 d'acide chromique; la dissolution renfermant $\frac{1}{30}$ d'équivalent de bichromate de potasse, M. Streng la considère comme une liqueur décime. En effet, elle contient $\frac{1}{10}$ d'équivalent d'oxygène qu'elle cède aux corps réducteurs.

On donne à la dissolution de protochlorure d'étain une concentration telle, qu'elle décompose un volume égal de dissolution titrée de bichromate de potasse. Pour cela, on ajoute à 2 ou 3 centimètres cubes de protochlorure d'étain de l'iodure de potassium pur et une solution d'amidon récente, et l'on y verse goutte à goutte la liqueur normale jusqu'à ce qu'elle devienne bleue. Si l'on a employé, par exemple, 8 centimètres cubes de celle-ci, on ajoute de l'eau au protochlorure d'étain, de manière à obtenir deux liqueurs qui se détruisent réciproquement. On fait ensuite un autre essai.

Il résulte des recherches de M. Streng qu'il faut employer de l'eau privée d'air pour étendre les liquides; sans cette précaution les résultats ne seraient pas concordants.

Le dosage de l'étain peut se faire directement avec la dissolution titrée de bichromate de potasse; il suffit pour cela qu'il soit à l'état de protochlorure d'étain. On y ajoute une solution d'amidon, de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique, puis on y verse goutte à goutte le bichro-

(1) $\frac{1}{10}$ d'équivalent de bichromate de potasse, en représentant celui de l'hydrogène par 1.

mate de potasse jusqu'à ce que la liqueur se colore en bleu. Le volume de liqueur employée permet de calculer l'étain.

On peut faire aussi, à l'aide de cette méthode, l'analyse volumétrique des minerais de chrome, de l'acide sulfureux, des composés mercuriels, du cuivre, du chlore, du brome, de l'iode et de divers métaux.

Cependant plusieurs chimistes allemands ont publié des recherches, desquelles il résulte que la méthode de M. Streng présente de grandes irrégularités, qu'elle ne peut servir pour le dosage de l'acide sulfureux, que la concentration plus ou moins grande du protochlorure d'étain et du bichromate de potasse modifie les résultats obtenus, et que l'acide iodhydrique et l'acide chromique en dissolution étendue n'agissent pas l'un sur l'autre.

Lorsque le mélange des divers réactifs avec la substance à analyser contient environ 1 pour 100 d'étain, on obtient avec le bichromate de potasse des résultats exacts, mais plus on étend le liquide, plus la quantité d'acide chromique nécessaire à l'oxydation diminue.

CHAPITRE XVI.

MINERAIS DE CHROME ET ACIDE CHROMIQUE.

L'analyse des minerais de chrome présente de grandes difficultés et exige des soins minutieux. Ainsi, on trouve difficilement des creusets capables de résister longtemps à une haute température, à l'action de la potasse, du carbonate de potasse et de l'azotate de potasse; d'un autre côté, le minerai de chrome gagne promptement le fond du creuset et se trouve recouvert d'une masse fondue qui empêche l'action de l'air et par conséquent la transformation de l'oxyde de chrome en acide chromique.

Pour éviter ce grave inconvénient, M. Calvert ajoute au minerai de chrome pulvérisé trois ou quatre fois son poids d'un mélange de potasse et de chaux vive qui ne fond pas à la température à laquelle on opère. On calcine pendant deux heures et l'oxyde de chrome se transforme par l'action de l'oxygène de l'air en acide chromique.

Lorsque l'attaque du minerai est complète, on met le creuset dans l'eau, et la masse qu'il renferme s'y dissout. On y ajoute alors de l'acide sulfurique étendu et, quand on a tout retiré du creuset, on précipite le sulfate de chaux par une addition convenable d'alcool. On filtre, on lave avec de l'alcool faible et on dissout ainsi tout le bichromate de potasse formé.

La dissolution de bichromate de potasse contient encore du sesquioxyde de fer, de l'alumine, de l'acide silicique et de l'oxalate de chaux que l'on précipite par l'ammoniaque et l'azotate d'ammoniaque. Le précipité est séparé par la filtration, et la liqueur étant rendue acide, on reconnaît la quantité d'acide chromique par une dissolution titrée de protochlorure d'étain, en suivant le procédé de M. Penny.

Ce procédé est fondé sur la propriété qu'a l'acide chromique des chromates et des bichromates de céder facilement son oxygène aux corps qui en sont avides. On peut pour cela employer le protochlorure d'étain. 332,35 de protochlorure d'étain, dissous dans 100 parties d'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique, représentent 100 d'acide chromique, ce qui donne la quantité d'oxyde de chrome qui existe dans le minerai. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$KO,2CrO^3 + 3SnCl + 7HCl = KCl + Cr^2Cl^3 + 3SnCl^2 + HO.$$

Pour faire l'analyse volumétrique, on verse dans la dissolution de chrome la liqueur titrée de protochlorure d'étain

jusqu'à ce que la couleur rouge du bichromate de potasse ait disparu et qu'il ne se forme plus de précipité jaune par l'acétate de plomb.

M. Calvert a employé pour l'attaque du minerai de chrome un autre procédé qui lui a donné de bons résultats; il consiste à calciner ce minerai bien pulvérisé avec l'azotate de baryte et la potasse caustique. Celle-ci ne doit être ajoutée que vers la fin de l'opération. L'oxyde de chrome se transforme en acide chromique, et cette conversion est facilitée par l'état pâteux que prend l'oxyde de baryum.

Lorsque le creuset est refroidi, on le met dans un vase contenant de l'acide azotique étendu d'eau, qui dissout la plus grande partie de la masse et laisse le minerai qui n'a pas été attaqué et qu'on soumet à un nouveau traitement. On précipite ensuite la baryte par le sulfate de potasse, on filtre et on ajoute à la liqueur de l'ammoniaque et de l'oxalate d'ammoniaque. Les précipités sont lavés sur un filtre, et le chromate de potasse est évalué par le procédé qu'on vient d'indiquer.

Au lieu de verser dans la solution de bichromate de potasse le protochlorure d'étain, quelques chimistes recommandent d'ajouter la solution de chrome dans le protochlorure d'étain additionné d'iodure de potassium et d'amidon jusqu'à ce qu'il se produise une couleur bleue persistante. On peut encore bleuir le bichromate de potasse avec de l'iodure de potassium, de l'amidon et de l'acide chlorhydrique; la couleur bleue disparaît par l'addition du protochlorure d'étain, mais cette modification paraît moins heureuse.

Le dosage du chrome a surtout une grande importance, quand on veut connaître la richesse du chromate de plomb. On peut faire une analyse approximative de chromate de

plomb du commerce en triturant dans un mortier de porcelaine 1 gramme de jaune de ce sel sec avec de l'acide chlorhydrique, et en y ajoutant une dissolution concentrée et titrée de protochlorure d'étain jusqu'à ce que la couleur jaune soit remplacée par la couleur verte du chlorure de chrome. Le chlorure de plomb qui se précipite entraîne du chromate de plomb ; on reprend donc le dépôt par l'acide chlorhydrique et par le protochlorure d'étain et on répète cette opération jusqu'à ce que la poudre qui se dépose soit blanche. On aura la quantité de chromate de plomb par le volume du protochlorure d'étain employé.

L'acide chromique peut être dosé aussi par les sels de fer au minimum. En effet, en présence de ces sels dissous dans une liqueur acide, l'acide chromique se décompose et forme du peroxyde de fer et de l'oxyde de chrome. On verse dans le chromate à analyser un excès de dissolution titrée de protochlorure de fer ou de sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque, et, à l'aide du permanganate de potasse, on détermine la quantité de protoxyde de fer en excès et, par conséquent, la proportion de sel de fer au minimum que l'acide chromique a transformée en peroxyde.

On peut doser le chrome en distillant le bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique et en déterminant la quantité de chlore qui s'est produite. En effet, 3 équivalents de chlore correspondent à 2 équivalents d'acide chromique comme le démontre l'équation suivante :

$$2CrO^3 + 3HCl = Cr^2O^3 + 3Cl + 3HO.$$

On a proposé divers appareils pour la distillation du bichromate de potasse et de l'acide chlorhydrique. Ainsi, M. Bunsen conseille d'introduire un poids connu de chromate dans le petit ballon *d* de la capacité de 30 à 40 centimètres cubes et 20 ou 25 centimètres cubes d'acide

chlorhydrique fumant (fig. 111) ; on y adapte le tube de dégagement *a* à l'aide d'un tube en caoutchouc *c*, et on introduit dans l'extrémité libre de ce tube de dégagement une boule à pointe très légère, qui sert de soupape et qui est destinée à empêcher l'absorption. Ce tube est engagé dans le col de la cornue *b*, de la capacité d'environ 160 centimètres cubes et contenant une solution d'iodure de potassium. Le col de la cornue présente un renflement *b* destiné à recevoir le liquide que le dégagement du gaz peut y faire monter.

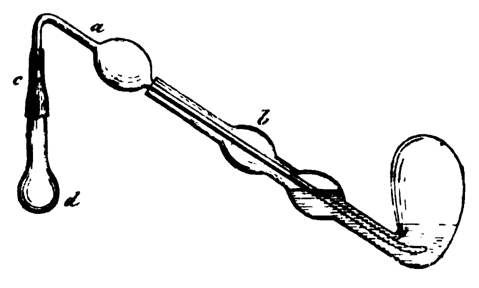


Fig. 111.

Si l'on détermine par la méthode de M. Bunsen la quantité d'iode obtenue en décomposant un poids connu de chromate de potasse, on pourra calculer le poids de l'acide chromique contenu dans le chromate.

M. Frésénius a supprimé la soupape de l'appareil de M. Bunsen en étirant le tube en pointe et en y soufflant une boule vers le haut. Par cette disposition l'absorption devient lente et on a le temps de séparer le petit ballon dans lequel la réaction s'est opérée.

M. Mohr emploie un autre appareil distillatoire qui nous semble préférable (fig. 112). Il est formé d'un petit ballon, qui reçoit le mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique fumant, d'un tube très incliné, communiquant, à l'aide d'un tube en caoutchouc, avec un

autre tube en verre, dont l'extrémité inférieure effilée plonge jusqu'au fond d'un autre ballon. Ce ballon est fermé par un bouchon auquel est adapté un tube, large à la partie supérieure et rempli de fragments de verre.

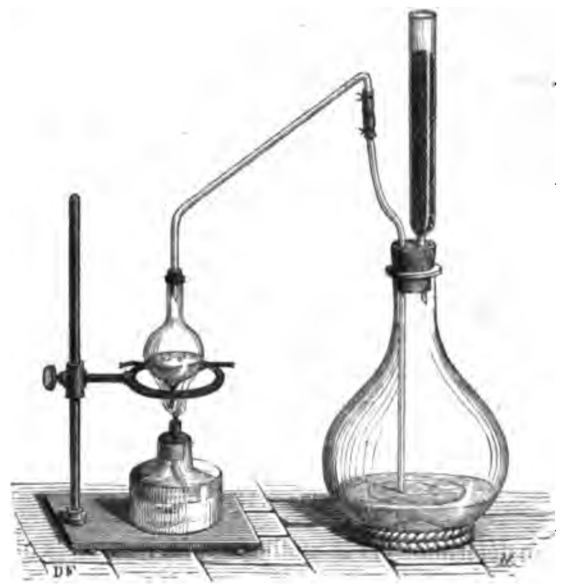


Fig. 112.

On introduit dans le ballon une dissolution de carbonate de soude pur que l'on verse par le tube rempli de verre cassé, on chauffe et l'on fait marcher l'opération jusqu'à ce que tout le chlore soit dégagé. On serre alors avec un fil le tube en caoutchouc, on laisse refroidir, on lave les fragments de verre avec de l'eau distillée, et on détermine la quantité de chlore contenue dans la liqueur alcaline, au moyen d'une dissolution arsénieuse titrée par la méthode de Gay-Lussac. Le volume de chlore obtenu fera connaître la proportion d'acide chromique.

On emploie aussi pour le dosage du chlore, et par suite de l'acide chromique, deux dissolutions titrées qui agis-

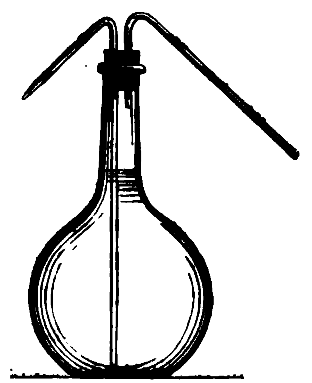
sent l'une sur l'autre : la première contient de l'arsénite de soude, la deuxième de l'iode.

Pour préparer la liqueur normale d'arsénite de soude, on introduit dans un petit ballon 4^{gr},95 d'acide arsénieux pur, et l'on y verse une dissolution de carbonate de soude également pur, on chauffe, et, lorsque l'acide arsénieux est entièrement dissous, on verse la solution dans un flacon de la capacité d'un litre, que l'on remplit jusqu'à la marque avec les eaux de lavage. Cette liqueur se conserve bien, mais il n'en est pas de même de la solution titrée d'iode. Celle-ci se prépare en dissolvant 12^{gr},688 d'iode avec de l'iodure de potassium dans un litre d'eau distillée. Pour que la liqueur soit moins colorée, il est peut-être préférable de ne prendre que la dixième partie de ce poids, c'est-à-dire 1^{gr},269. La liqueur ainsi préparée contient par litre $\frac{1}{100}$ d'équivalent d'iode en grammes, en prenant l'équivalent de l'hydrogène pour unité.

La solution d'iode est titrée ensuite avec celle d'arsénite de soude. A cet effet, on prend avec une pipette 10 centimètres cubes de celle-ci, on y ajoute de l'empois d'amidon et un peu de carbonate de soude. Ensuite on verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la solution d'iode jusqu'à ce que la liqueur devienne bleue. S'il a fallu, pour obtenir ce résultat, 100 centimètres cubes, la solution normale d'iode sera au centième ou dix fois plus faible que celle d'arsénite de soude. C'est par une opération semblable qu'on détermine la quantité de chlore dans le dosage de l'acide chlorique.

Ce procédé présente un grave inconvénient, c'est que la dissolution d'iode s'altère rapidement et perd son titre. L'iode se volatilise, le flacon se remplit de vapeurs violettes qui se condensent quelquefois. On est donc obligé de titrer chaque fois la solution. M. Mohr a conseillé de la conser-

ver dans un flacon représenté figure 113. Le bouchon reçoit le tube par lequel on souffle et le tube à déversement qui plonge jusqu'au fond du matras. Quoique ce flacon soit bien bouché, le titre de la liqueur iodée doit varier par la raison que l'iode se volatilise dans la portion vide du matras, et se trouve absorbé par le bouchon. J'ai constaté d'ailleurs que le liége décolore peu à peu la solution d'iode.


Fig. 113.

On reconnaît, avant d'ajouter la solution d'amidon, que l'arsénite de soude est en excès, en plongeant dans le liquide un papier préparé avec un mélange d'empois et d'iodure de potassium.

Les liqueurs titrées d'iode et d'arsénite de soude ont été employées pour le dosage de l'acide arsénieux, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfhydrique, de l'étain, de l'oxyde de manganèse et des corps haloïdes.

M. Commaille, pharmacien stagiaire au Val-de-Grâce, vient de publier, dans le numéro de novembre 1857 du *Journal de pharmacie et de chimie*, des recherches intéressantes sur le dosage de l'iode contenu dans l'alcoolé des pharmacies.

Il est très important de pouvoir s'assurer de la quantité d'iode que contient ce médicament ; mais il est difficile d'y parvenir par les anciens procédés de dosage, qui sont longs et qui présentent, à cause de la nature même de l'alcoolé, de nombreuses causes d'erreur.

Ainsi la transformation de l'iode en iodure de potassium donne de mauvais résultats, en ce sens que l'iode et la po-

tasse, en réagissant sur les éléments de l'alcool, produisent toujours de l'iodoforme.

Parmi les nombreux procédés expérimentés par M. Commaille, les quatre suivants sont les meilleurs :

1° Sulfhydrométrie renversée ;

2° Liqueur titrée d'azotate d'argent ;

3° Liqueur titrée d'hyposulfite de soude ;

4° Liqueur titrée d'arsénite de soude.

Quel que soit le procédé que l'on emploie, on tend à l'un des deux résultats suivants : décomposition de l'iodure d'amidon et décoloration de la liqueur bleue, ou production d'iodure d'amidon et coloration de la liqueur en bleu. Pour arriver à l'un ou à l'autre de ces résultats, il est absolument nécessaire que la teinture soit considérablement étendue d'eau.

Il faut aussi connaître parfaitement la quantité d'alcoolé sur laquelle on agit ; pour cela M. Commaille se sert d'une petite pipette *contenant exactement un gramme* de teinture à la température ordinaire de 15° centigrades. On arrive certainement ainsi à un résultat plus exact qu'avec les balances dont on dispose généralement.

Si l'on veut employer la *sulfhydrométrie renversée*, on mesure un gramme de la teinture à essayer, on l'additionne de 9 centimètres cubes d'alcool à 36°, que l'on étend d'eau de manière à ce que l'on obtienne 100 centimètres cubes de liqueur hydro-alcoolique. Au moyen d'une burette graduée, on verse cette liqueur dans 100 centimètres de solution d'acide sulfhydrique préalablement additionnée d'un peu d'empois, on agite continuellement et on cesse de verser quand la teinte bleue ne disparaît plus.

Si, par une opération préliminaire, on a déterminé la force de saturation de l'acide sulfhydrique, en opérant sur un gramme de teinture exactement préparée selon le Co-

dex, il est certain que ces données suffiront pour calculer la quantité d'iode contenue dans l'alcoolé suspecté.

Il est absolument nécessaire que l'acide soit étendu, sans quoi il se précipite une telle quantité de soufre que la réaction est masquée.

Pour opérer avec la *liqueur titrée d'azotate d'argent*, on prépare la solution hydro-alcoolique, avec la teinture à essayer, comme nous venons de le dire ; on la met dans un flacon à large ouverture bouchant à l'émeri ; puis, avec une burette graduée, on verse la solution d'argent, on ferme fréquemment le flacon en agitant vigoureusement et en y plongeant chaque fois un papier amidonné : quand il ne bleuit plus l'opération est terminée. La liqueur titrée d'argent doit contenir 1gr,70 d'azotate d'argent pour 1 litre d'eau distillée.

Chaque centimètre cube de liqueur employée contient 0,00170 de sel d'argent, correspondant à 0,00126 d'iode. Le poids d'iodure d'argent formé peut servir de contrôle à l'opération.

Le procédé par l'*hyposulfite de soude* est basé sur ce fait : 2 équivalents d'acide hyposulfureux $2(S^2O^2)$ ne prennent que 1 équivalent d'oxygène au contact de l'iode libre pour se transformer en acide tétrathionique (S^4O^5).

La solution titrée d'hyposulfite doit contenir 2gr,480 de ce sel ($\frac{2}{100}$ d'équivalent) pour 1 litre.

On verse, à l'aide d'une burette, la solution d'hyposulfite de soude, dans une certaine quantité d'eau iodée obtenue au moyen de 1 gramme de la teinture à essayer et additionnée d'empois d'amidon sans grumeaux. L'opération est terminée quand la décoloration de la liqueur est parfaite ; chaque centimètre cube de solution d'hyposulfite contient 0,00248 de sel, correspondant à 0,00126 d'iode.

Pour doser l'iode avec *la liqueur titrée d'arsénite de*

soude, on fait, selon les indications de M. Mohr, bouillir 4gr,95 (l'équivalent = 99, le ½ équivalent = 49,5) d'acide arsénieux avec 10 grammes de bicarbonate de soude, on amène la solution au volume de 1 litre. C'est cette liqueur que l'on verse dans la solution aqueuse et amidonnée de la teinture à essayer.

Chaque centimètre cube de solution titrée correspond à 0,0495 d'acide arsénieux AsO^3. Celui-ci prend 2 équivalents d'oxygène pour se changer en AsO^5; c'est pourquoi on ne prend que la moitié de l'équivalent 49,5 et pour la solution décimée 4,95 au lieu de 9,9.

Pour 1 gramme d'une même teinture M. Commaille a trouvé dans une expertise les nombres suivants :

Solution d'azotate d'argent..........	Iode = 0,0630
— d'hyposulf. de soude.......	*Id.* = 0,0626
— d'arsénite de soude........	*Id.* = 0,0629

Cette teinture est trop faible en iode, la quantité de ce corps devant être, d'après le Codex et le formulaire des hôpitaux militaires, de 0,0769 pour 1 gramme.

CHAPITRE XVII.

ARSENIC.

La recherche et le dosage de l'arsenic dans les métaux, dans les eaux minérales et dans les matières organiques ont fait, dans ces derniers temps, le sujet de nombreux et intéressants travaux. On a imaginé des procédés variés et délicats pour découvrir les plus petites quantités de cette substance, et on est parvenu à donner à l'analyse qualitative de l'arsenic une très grande précision.

ARTICLE PREMIER. — DOSAGE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX PAR LES VOLUMES.

On peut déterminer par les volumes l'acide arsénieux, au moyen d'une dissolution normale d'iode. On fixe le titre de cette liqueur par l'acide arsénieux pur et l'on reconnaît ainsi la richesse de l'acide arsénieux essayé, en suivant les règles que nous avons indiquées. Si la dissolution ne contient que de l'acide arsénieux libre ou combiné avec les bases, on en mesure un volume connu et on y ajoute une solution d'amidon ; puis on y verse goutte à goutte la dissolution titrée d'iode jusqu'à ce que le liquide devienne bleu. On note les divisions de la burette qu'on a employées pour produire ce phénomène et l'on obtient par le calcul le poids de l'acide arsénieux. La solution d'acide arsénieux sur laquelle on opère ne doit contenir aucun sel pouvant agir sur la liqueur titrée d'iode. On y reconnaîtrait la présence des sulfites et des hyposulfites en y versant de l'acide sulfurique et en chauffant. On aurait un dégagement d'acide sulfureux reconnaissable à son odeur, et un dépôt de soufre dans le cas où l'acide arsénieux serait accompagné d'un hyposulfite.

Le dosage de l'acide arsénieux se fait facilement par le procédé que Gay-Lussac a employé pour titrer la solution arsénieuse des essais chlorométriques, et que nous avons indiqué à l'article *chlorométrie*. Nous avons vu, en effet, que le réactif normal de l'acide arsénieux est une dissolution de chlore contenant son volume de gaz, et nous avons fait connaître le moyen le plus convenable pour préparer cette solution normale. L'opération pour le dosage de l'acide arsénieux est analogue à celle de la chlorométrie, en suivant bien entendu une marche inverse.

Lorsque l'acide arsénieux n'est pas dissous et qu'il est mêlé avec d'autres corps, comme l'orpiment et le réalgar,

on le fait bouillir avec du bicarbonate de soude ou de l'acétate de soude et on opère comme précédemment, mais les résultats sont alors moins certains.

ARTICLE II. — Recherche de l'arsenic dans les eaux minérales.

On a trouvé, depuis une quinzaine d'années, l'arsenic dans la plupart des eaux naturelles, et de nombreux procédés ont été mis en usage pour le reconnaître et même pour le doser. Lorsqu'on a converti par la méthode de Marsh, à l'aide de l'hydrogène naissant, l'arsenic en arséniure d'hydrogène, on le décompose ordinairement par l'action de la chaleur, tantôt pour en obtenir des taches, tantôt pour former un anneau, tantôt pour le convertir en acide arsénieux ou en sulfure d'arsenic.

M. Henry transforme l'arséniure d'hydrogène en acide arsénique, puis il dose celui-ci à l'état d'arséniate d'argent ou par les volumes, à l'aide d'une liqueur titrée d'azotate d'argent. On fait passer l'arséniure d'hydrogène dans l'acide azotique pur pour le convertir en acide arsénique, et l'on évapore jusqu'à siccité. On obtient ainsi un résidu blanc, très soluble dans l'eau et donnant avec l'azotate d'argent ammoniacal un précipité rouge-brique caractéristique.

On peut déterminer le poids de l'acide arsénique ou de l'arséniate lavé; si l'on veut faire usage de la méthode des volumes, on prépare une liqueur normale d'azotate d'argent pur et sec à $\frac{1}{50}$, on neutralise avec le plus grand soin par l'ammoniaque l'acide arsénique obtenu, et l'on verse goutte à goutte la solution d'azotate d'argent avec une burette, dont chaque centimètre cube est divisé en 10 parties égales, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Cette méthode, qui est très commode quand on opère loin des laboratoires, exige une grande habileté.

Si l'on connaît le nombre de divisions de la burette qu'il faut employer pour précipiter un décigramme d'acide arsénique pur, on trouvera par une proportion la quantité d'acide fourni par l'essai. Supposons qu'un décigramme d'acide arsénique corresponde à 50 centimètres cubes et que l'on ait employé 10 centimètres cubes de liqueur, on dira :

$$50 : 0^{gr},1 :: 10 : x \ldots x = 0^{gr},02.$$

Pour obtenir la transformation de l'arséniure d'hydrogène en acide arsénique, on emploie un appareil composé (fig. 114) d'un ballon, d'un tube en U et de deux boules de Liebig. Le tube en U est rempli de coton et de fragments de chlorure de calcium et les tubes à boules contiennent de l'acide azotique pur.

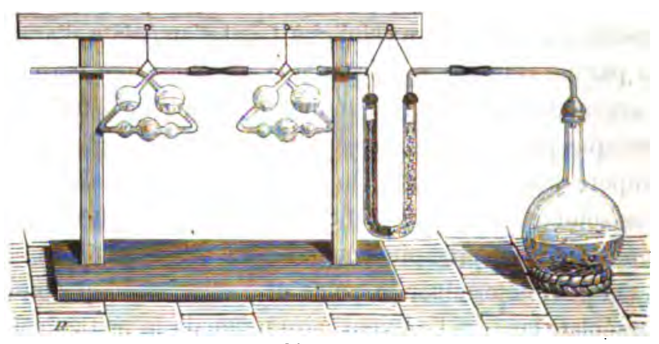


Fig. 114.

On introduit dans le ballon de l'eau, du zinc et de l'acide sulfurique, dont il faut constater préalablement la pureté; on y ajoute la matière arsenicale et l'on fait passer le gaz qui s'est produit à travers l'acide azotique. On réunit ensuite l'acide azotique des deux tubes et l'on fait évaporer jusqu'à siccité. Le résidu blanc, qui est formé d'acide arsénique, est pesé, ou bien transformé en arséniate d'argent,

ou bien encore dosé à l'aide de la dissolution titrée d'azotate d'argent.

M. Henry a reconnu que l'on peut trouver par ce procédé 0gr,001 d'acide arsénique.

L'arsenic paraît exister dans les eaux à l'état d'acide arsénieux et d'acide arsénique, en combinaison avec la chaux, l'oxyde de fer, etc. Ces sels, qui sont dissous à la faveur de l'acide carbonique, se précipitent au contact de l'air, soit par suite du dégagement d'une portion de l'acide carbonique, soit par l'action oxydante de l'oxygène de l'air. Aussi trouve-t-on plus particulièrement l'arsenic dans les dépôts naturels ocracés.

Pour la recherche de l'arsenic dans les eaux minérales, il faut pouvoir opérer sur des volumes considérables d'eau ou sur des résidus obtenus d'avance près des sources. Les eaux minérales contenant par litre de 0gr,0003 à 0gr,001 d'arsenic, on pourra doser ce corps par la pesée ou par les volumes, en évaporant 60 ou 80 litres d'eau. Les essais se font plus facilement avec les dépôts, et par le calcul on peut savoir à quel volume d'eau ils correspondent.

Pour doser l'arsenic contenu dans les eaux minérales, on traite à chaud le résidu de l'évaporation de l'eau ou les dépôts ocracés par un excès d'acide sulfurique pur. On carbonise légèrement les matières organiques sans faire évaporer le liquide jusqu'à siccité, on ajoute de l'eau distillée, on fait bouillir afin de dissoudre les acides arsénieux et arsénique, on filtre à travers le coton ou l'amiante, et l'on introduit le liquide filtré dans l'appareil à dégagement d'hydrogène. On peut alors obtenir, avec l'hydrogène arsénié qui se dégage, un anneau ou des taches arsenicales; mais nous pensons qu'il est préférable de le convertir en acide arsénique à l'aide de l'acide azotique ou de l'azotate

d'argent. On termine, du reste, l'essai comme nous l'avons dit précédemment.

L'arséniate d'argent obtenu dans cette opération est ensuite traité par l'acide chlorhydrique étendu ; après avoir filtré, on évapore et on dissout le résidu dans l'eau distillée. La solution doit donner des taches ou un anneau d'arsénic.

ARTICLE III. — Recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement.

Nous croyons utile d'exposer d'une manière succincte la marche à suivre pour la recherche de l'acide arsénieux dans le cas d'empoisonnement.

On devra rechercher l'arsenic d'abord dans les matières alimentaires, puis dans les matières des vomissements, dans l'estomac, dans les urines, dans le foie, dans le sang, etc.

Lorsque l'acide arsénieux est mêlé avec les matières organiques, il est indispensable de les détruire complétement, afin qu'elles ne masquent pas les caractères de l'arsenic, et qu'elles n'empêchent pas l'appareil de Marsh de fonctionner.

Plusieurs procédés ont été proposés pour la destruction des matières organiques, mais on emploie généralement celui de MM. Flandin et Danger. Ce procédé consiste à couper en petits morceaux le viscère qu'on veut carboniser, à le mettre dans une capsule de porcelaine et à y ajouter environ $\frac{1}{3}$ de son poids d'acide sulfurique concentré. On chauffe ensuite la capsule, et bientôt la matière animale se liquéfie et se transforme en une masse noire demi-fluide. On agite continuellement, pour favoriser le dégagement des vapeurs d'acide sulfurique et d'acide sulfureux et pour éviter les projections. La matière se concentre, prend plus de consistance et se réduit enfin en un charbon sec

et friable. Si le charbon est gras et se pulvérise mal, on laisse refroidir la capsule, on verse sur le charbon une nouvelle quantité d'acide sulfurique, et l'on chauffe encore.

On pulvérise alors le charbon et on le traite par un mélange d'acide azotique et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique pour convertir l'acide arsénieux en acide arsénique, et le rendre ainsi beaucoup plus soluble et plus fixe. On fait évaporer jusqu'à siccité et on reprend le résidu par l'eau distillée bouillante pour dissoudre l'acide arsénique ; le liquide filtré est ensuite introduit dans l'appareil de Marsh.

Orfila a indiqué deux procédés pour la carbonisation des matières organiques. Dans le premier, on mélange les matières desséchées et l'azotate de potasse, puis on les projette dans un creuset chauffé au rouge. L'arsenic passe ainsi à l'état d'arséniate de potasse. Le second procédé consiste à traiter les décoctions aqueuses des viscères par l'acide azotique pur, et à évaporer les liquides jusqu'à siccité, de manière à charbonner les matières animales. Ou bien encore on peut carboniser directement les organes par l'acide azotique.

La carbonisation par l'acide azotique et par l'azotate de potasse présente un inconvénient très grave, c'est qu'il est impossible d'éviter une déflagration très vive qui peut volatiliser une partie de l'arsenic.

Le procédé de MM. Flandin et Danger est, suivant la commission de l'Académie des sciences, préférable à la carbonisation par l'azotate de potasse et l'acide azotique. On dirige mieux l'opération et on n'a pas à craindre, comme dans les procédés d'Orfila, une déflagration. Un milligrammme d'acide arsénieux peut être facilement reconnu par la méthode de MM. Flandin et Danger.

Cependant, le procédé de carbonisation par l'acide sul-

furique peut produire la perte d'une certaine quantité d'arsenic. La nécessité où l'on est d'obtenir un charbon sec et friable oblige à chauffer assez pour volatiliser une partie de l'arsenic; aussi est-il convenable de faire cette opération dans une cornue de verre munie d'un récipient.

Lorsque la matière organique contient beaucoup de chlorures, l'arsenic pourrait être entraîné à l'état de chlorure d'arsenic, mais ce composé n'est pas perdu si la carbonisation se fait dans une cornue.

M. Blondlot a reconnu dernièrement que pendant la putréfaction ou la carbonisation des matières organiques, il se forme une proportion plus ou moins considérable de sulfure d'arsenic qui reste dans le charbon. Il conseille, après avoir épuisé le charbon par l'eau distillée bouillante, de procéder à un second lavage avec de l'eau ammoniacale qui dissout le sulfure. On évapore ensuite la liqueur jusqu'à siccité, on ajoute au résidu de l'acide azotique concentré et bouillant, on chasse l'excès d'acide par la chaleur, et on dissout dans l'eau l'acide arsénique qui s'est formé. Cette seconde dissolution doit être ajoutée à la première.

Lorsqu'on a carbonisé les matières organiques et qu'on a obtenu la dissolution arsenicale, on soumet celle-ci à l'action des réactifs, ou bien on procède à la recherche de l'arsenic à l'aide de l'appareil de Marsh, qui repose sur la propriété que possède l'hydrogène naissant de réduire l'acide arsénieux et l'acide arsénique, et de les convertir en eau et en arséniure d'hydrogène.

L'appareil primitif de Marsh est formé d'un tube de verre recourbé en siphon et ouvert à ses deux extrémités (fig. 115). Un robinet, terminé par un tube effilé, est mastiqué à la branche la plus courte. On met dans celle-ci une baguette de verre et au-dessus une feuille de zinc recour-

bée. On introduit ensuite par la branche la plus longue le liquide arsenical mêlé avec de l'acide sulfurique. Il se produit de l'hydrogène et de l'arséniure d'hydrogène qui se rassemblent dans la branche la plus courte. En ouvrant le robinet, le gaz se dégage et on l'enflamme pour obtenir des taches arsenicales.

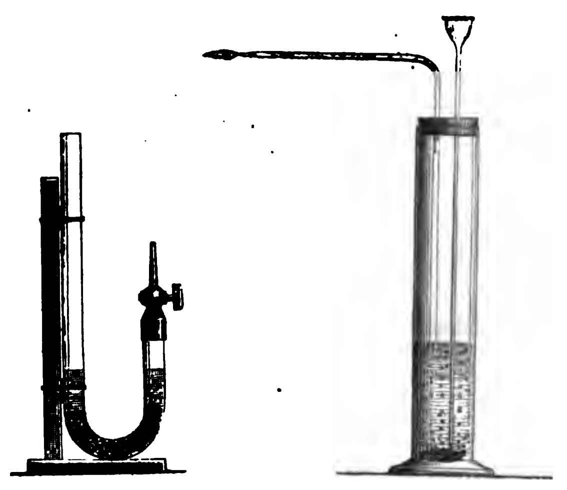


Fig. 115. Fig. 116.

On a remplacé cet appareil par d'autres beaucoup plus convenables ; ainsi M. Chevallier employa une éprouvette à laquelle il adapta un bouchon percé de deux trous pour donner passage à deux tubes ; l'un d'eux était destiné à introduire les liquides dans l'éprouvette, et l'autre, qui était recourbé, laissait dégager le gaz hydrogène arsénié (fig. 116).

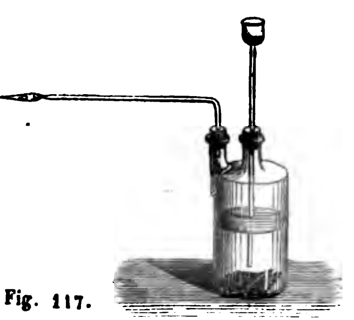


Fig. 117.

Orfila, de son côté, apporta une modification importante à l'appareil de Marsh (fig. 117). Il le composa d'un flacon

à deux tubulures fermées par des bouchons de liége, qui reçoivent, l'un un tube droit qui plonge dans le liquide, l'autre un tube recourbé à angle droit, effilé à l'une de ses extrémités, et destiné à la sortie du gaz hydrogène. Cet appareil peut aussi avoir la forme de la figure 118. Le tube horizontal est rempli de coton ou d'amiante.

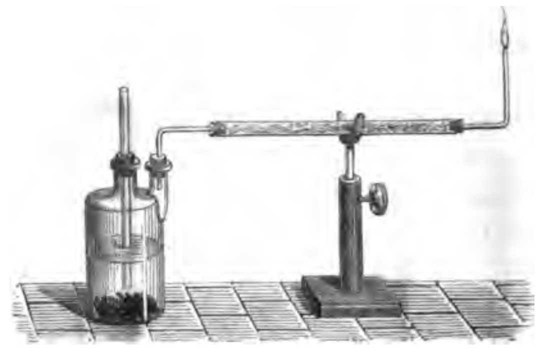


Fig. 118.

Parmi les nombreuses modifications qui ont été proposées, la commission de l'Institut à donné la préférence à l'appareil imaginé par Berzelius et M. Liebig, et modifié par MM. Kœppelin et Kampmann de Colmar. Cet appareil est disposé de la manière suivante (fig. 119) :

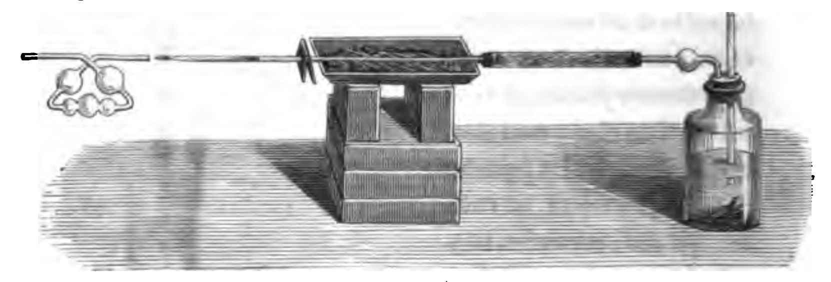


Fig. 119.

Il est composé d'un flacon à col droit, fermé par un bouchon percé de deux trous. A l'un de ces trous est

adapté un tube droit que l'on fait descendre jusqu'au fond du flacon, et dans l'autre est engagé un tube recourbé à angle droit. Celui-ci communique avec un tube plus large, rempli d'amiante, qui est mis en rapport avec un tube en verre peu fusible, de 2 à 3 millimètres de diamètre; ce tube doit être enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ un décimètre.

Le flacon doit avoir, autant que possible, une petite capacité; cependant il doit être assez grand pour contenir toute la liqueur à essayer. Le tube de dégagement est terminé en biseau à l'extrémité qui plonge dans le flacon, et porte une boule qui condense une partie de l'eau entraînée par les gaz.

Le tube qui contient de l'amiante est destiné à retenir le sulfate de zinc, qui pourrait être entraîné par les gaz, et qui produirait un anneau métallique d'oxysulfure de zinc.

Lorsque l'appareil est monté, on introduit dans le flacon du zinc, de l'eau et un peu d'acide sulfurique. Il se produit de l'hydrogène qui chasse l'air de l'appareil; on peut alors chauffer la partie du tube qui est enveloppée de clinquant avec des charbons placés sur une grille, et, à l'aide d'un petit écran, on empêche le tube de s'échauffer à une distance trop grande. On doit prolonger le dégagement de gaz hydrogène pendant 20 ou 25 minutes, afin de bien constater la pureté des réactifs employés. S'il ne s'est pas formé de taches dans le tube, on introduit lentement dans le flacon le liquide suspect par le tube ouvert, qui doit être un peu effilé à la partie inférieure. L'opération doit marcher d'une manière très régulière.

Si le liquide est arsenical, il se dépose, quelques instants après l'avoir versé dans le flacon, de l'arsenic dans le tube chauffé. On peut aussi enflammer le gaz à l'extrémité de ce

tube et recueillir des taches arsenicales sur une soucoupe de porcelaine.

Il nous paraît très convenable d'adapter au tube chauffé dans lequel doit se former l'anneau arsenical, un tube de Liebig, contenant une dissolution d'azotate d'argent pour retenir l'arséniure d'hydrogène qui n'aurait pas été décomposé par l'action de la chaleur (fig. 119).

Lorsqu'on a obtenu un anneau arsenical ou des taches arsenicales, il faut constater les caractères physiques et chimiques de l'arsenic et le distinguer particulièrement de l'antimoine.

Les taches arsenicales recueillies sur des capsules en porcelaine offrent des teintes variables, suivant la quantité d'acide arsénieux. Généralement elles sont brillantes et miroitantes. Celles d'antimoine sont brunes et brillantes, mais ce caractère ne suffit pas pour les distinguer.

Si l'on chauffe avec une lampe l'anneau arsenical qui s'est formé dans le tube à décomposition, cet anneau se déplace (fig. 120); l'antimoine, au contraire, se volatilise difficilement. L'arsenic se transforme en une poudre blanche volatile composée d'acide arsénieux, lorsqu'on chauffe le tube ouvert aux deux bouts. L'antimoine fournit également une poudre blanche, mais qui est beaucoup moins volatile que l'acide arsénieux, et qui est insoluble dans l'eau.

Fig. 120.

Les taches arsenicales sont très solubles dans l'acide azotique et, quand on chauffe le mélange, elles se transforment en acide arsénique. En effet, si l'on évapore la liqueur jusqu'à siccité dans une petite capsule de porcelaine, on obtient un résidu blanc qui donne un précipité rouge-brique avec une dissolution d'azotate d'argent ammoniacal.

L'antimoine est également soluble dans l'acide azotique,

mais le résidu jaunâtre, insoluble dans l'eau, qu'il laisse après l'évaporation de la liqueur acide, ne précipite pas l'azotate d'argent. Si on le dissout, au contraire, dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau et qu'on y ajoute de l'acide sulfhydrique, on aura un précipité rouge orangé de sulfure d'antimoine.

Les taches arsenicales sont très solubles dans les hypochlorites alcalins étendus; l'antimoine s'y dissout, au contraire, difficilement.

On peut isoler de nouveau l'arsenic de l'arséniate d'argent obtenu dans l'une des épreuves précédentes; il suffit pour cela d'y ajouter un mélange de charbon et de carbonate de potasse, et d'introduire la matière, après l'avoir desséchée, dans un petit tube fermé et effilé à l'une de ses extrémités (fig. 121). On chauffe au rouge, et il se forme dans la partie étroite du tube un anneau qui présente les caractères de l'arsenic et qui répand une odeur alliacée à une température élevée.

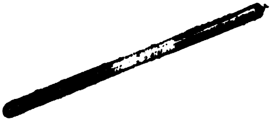


Fig. 121.

Il résulte des expériences de la commission de l'Institut que le procédé de Marsh rend sensible un millionième d'acide arsénieux dans la liqueur qu'on examine.

Il est extrêmement important que la carbonisation des matières organiques soit complète, non-seulement pour éviter la mousse qui se forme dans l'appareil de Marsh, mais aussi la production de taches provenant de gaz carbonés partiellement décomposés dans la flamme. Ces taches présentent quelque ressemblance avec les taches arsenicales, mais on peut les distinguer par les réactions chimiques.

Au lieu de décomposer l'arséniure d'hydrogène par la chaleur, ou de l'enflammer, M. Lassaigne a proposé de le

faire passer à travers une dissolution neutre d'azotate d'argent (fig. 122) que l'on met dans deux tubes de Liebig.

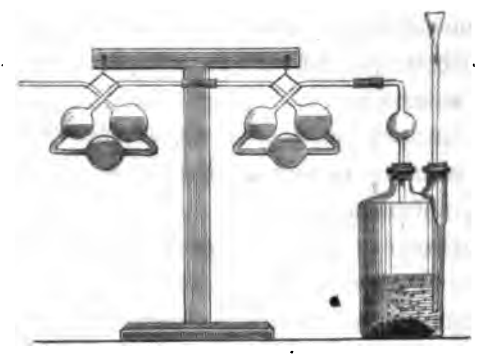


Fig. 122.

L'arséniure d'hydrogène précipite l'argent métallique, et il se forme de l'eau et de l'acide arsénique. Lorsque tout le composé arsenical a été absorbé, on décompose l'azotate d'argent par l'acide chlorhydrique, on évapore la liqueur filtrée et l'on obtient ainsi de l'acide arsénique que l'on reconnaît par les moyens ordinaires. Ce procédé permet de constater la présence de très faibles quantités d'arsenic. Seulement il faut se rappeler que l'acide sulfhydrique, l'acide sulfureux, les gaz carburés, l'hydrogène phosphoré et l'hydrogène lui-même peuvent produire un précipité noir de sulfure d'argent ou d'argent métallique. On ne devra donc affirmer que la liqueur est arsenicale que lorsqu'on aura isolé ce corps.

CHAPITRE XVIII.

ANTIMOINE.

On a fondé un procédé de dosage de l'oxyde d'antimoine sur la propriété qu'il a de décolorer l'iodure d'amidon. Sous

l'influence de l'iode, l'oxyde d'antimoine se transforme en acide antimonique ; mais pour que cette réaction ait lieu, il faut que l'oxyde d'antimoine soit dans une dissolution rendue alcaline par le bicarbonate de soude. Le seul parti qu'on puisse tirer de ce procédé consiste à comparer le sel d'antimoine qu'on examine à un échantillon de sel parfaitement pur. Ainsi, si l'on voulait connaître la proportion d'oxyde d'antimoine contenue dans l'émétique, on prendrait une quantité de ce composé contenant 1 d'oxyde d'antimoine, on ajouterait de l'amidon et l'on déterminerait par un essai le volume de la solution d'iode nécessaire pour colorer en bleu le liquide. La quantité de liqueur titrée d'iode employée pour l'échantillon d'émétique à essayer ferait connaître le poids d'oxyde d'antimoine.

CHAPITRE XIX.

CUIVRE.

ARTICLE PREMIER. — PROCÉDÉ DE M. PELOUZE POUR LE DOSAGE DU CUIVRE.

Parmi les nombreux procédés qui ont été proposés depuis plusieurs années, pour le dosage du cuivre par la méthode volumétrique, celui de M. Pelouze semble mériter la préférence. Il permet de doser rapidement, et avec beaucoup de précision, le cuivre contenu dans les minerais, les alliages et les sels de cuivre.

Ce procédé repose sur la propriété qu'ont ces sels de former avec l'ammoniaque une liqueur d'un bleu intense, et sur la décoloration de cette liqueur, lorsqu'on la traite par une dissolution de sulfure alcalin. Le cuivre est précipité de ses dissolutions ammoniacales par les sulfures solubles avant le plomb, l'étain, le zinc, le cadmium, le

fer, l'antimoine, le bismuth et l'arsenic. Ces métaux ne donnant pas de dissolutions colorées, on comprend que la décoloration indique le terme de la précipitation du cuivre.

Dans ce procédé de dosage, l'ammoniaque n'a pas seulement la propriété de rehausser la couleur bleue des sels de cuivre, elle empêche aussi ces sels d'être précipités par les hyposulfites qui accompagnent les sulfures alcalins. Les sulfites et les hyposulfites forment avec les sels de cuivre du sulfure de cuivre, mais l'ammoniaque s'oppose à cette décomposition. Elle prévient également l'action des carbonates et des oxydes alcalins.

Suivant la remarque de M. Pelouze, on ne doit pas opérer la précipitation du cuivre à la température ordinaire, par la raison que le sulfure de cuivre hydraté se rassemble avec lenteur, qu'il se transforme en sulfate, et qu'une petite quantité des autres métaux est entraînée en même temps que le sulfure de cuivre.

Si, au contraire, on fait bouillir la solution, on évite ces inconvénients, et la quantité de sulfure soluble employée pour décolorer la liqueur sera la même que le cuivre soit seul ou mêlé avec d'autres métaux.

M. Pelouze a observé qu'à la température ordinaire il se forme du sulfure de cuivre hydraté, CuS, correspondant à CuO ; si on le fait bouillir avec des sels de cuivre en excès, ceux-ci sont décomposés, et vers 80 degrés, le dépôt est formé de 5CuS, CuO. Si la température du mélange s'élève à 100 degrés, cet oxysulfure se combine avec une nouvelle quantité de cuivre. Il faut donc, pour doser le cuivre mêlé avec d'autres métaux, opérer à la température de 75 à 80 degrés. Il est facile de ne pas dépasser cette température; il faut même faire bouillir longtemps la liqueur ammoniacale pour l'atteindre, et si l'expérience se

prolongeait, on y remédierait par une nouvelle addition d'ammoniaque.

§ 1. Préparation de la dissolution titrée de sulfure de sodium.

M. Pelouze (1) conseille de préparer la solution de sulfure de sodium, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution de soude caustique marquant 36 degrés à l'aréomètre. Le gaz qui se dégage est absorbé, et, au bout de quelques heures, on trouve dans le flacon des cristaux de sulfure de sodium, dont une partie est colorée en jaune, tandis que l'autre, beaucoup plus considérable, est incolore. On décante la liqueur qui recouvre les cristaux de sulfure de sodium, et, après les avoir lavés avec de petites quantités d'eau froide, on les laisse égoutter.

Pour préparer la liqueur normale, on dissout dans 1 litre d'eau distillée, environ 140 grammes de sulfure de sodium. La liqueur, légèrement trouble d'abord, laisse déposer une petite quantité de sulfure de plomb, et devient incolore. On la décante et l'on en détermine le titre au moyen du cuivre. Elle doit être préparée de manière que 30 ou 32 centimètres cubes correspondent à 1 gramme de cuivre.

On trouve du reste, dans le commerce, du sulfure de sodium dont on peut se servir pour cet essai.

La dissolution de sulfure de sodium reste longtemps incolore; son titre s'affaiblit par le contact de l'air, mais cette altération est très lente. La seule précaution à prendre consiste à vérifier le titre de la liqueur toutes les fois qu'on veut essayer les composés de cuivre.

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XVII, 3e sér., p. 396.

On trouve, dans le commerce, du cuivre pur destiné aux épreuves daguerriennes ; mais s'il contenait des corps étrangers, on pourrait en préparer facilement.

Le cuivre pur se dissout sans résidu dans l'acide azotique, et la dissolution obtenue n'est pas troublée par un excès d'ammoniaque, par l'acide chlorhydrique et par l'acide sulfurique. Le résidu que l'on trouve dans l'acide azotique est ordinairement formé d'étain ou d'antimoine. Le précipité fourni par l'ammoniaque est du peroxyde de fer ou de l'hydrate de protoxyde de plomb.

Pour déterminer le titre de la liqueur d'épreuve, on dissout dans un petit ballon 1 gramme de cuivre pur dans quelques centimètres cubes d'acide azotique, on y verse 40 ou 45 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée et l'on fait bouillir. L'ébullition a lieu vers 50 degrés ; on y ajoute alors goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la dissolution de sulfure de sodium. Lorsque la couleur bleue s'affaiblit, on suspend l'action de la chaleur et on lave les bords du ballon avec de l'ammoniaque. On chauffe encore, on verse une nouvelle quantité de liqueur, et l'on répète cette opération jusqu'à ce que la solution cesse d'être colorée.

Pour mieux saisir le moment où le sel de cuivre se décolore, il convient d'opérer toujours sur une quantité de liquide à peu près semblable, et de verser avec une pissette, pour les lavages, à peu près le même volume d'ammoniaque. Il en faut ordinairement 12 centimètres cubes.

Nous avons déjà fait remarquer que la température du liquide ne doit pas s'élever au-dessus de 75 ou 80 degrés. La solution de cuivre contenant beaucoup d'ammoniaque, il est facile de ne pas dépasser ce terme sans l'emploi d'un thermomètre. L'ammoniaque absorbe beaucoup de chaleur

pour passer à l'état gazeux, et empêche par conséquent la température de s'élever trop rapidement.

§ 2. Essai des alliages, des minerais et des sels de cuivre.

Avant de faire l'analyse définitive des alliages de cuivre, M. Pelouze conseille de reconnaître le titre approximatif de l'alliage à essayer. On peut alors opérer sur une quantité qui représente environ 1 gramme de cuivre. On pèse l'alliage, on le dissout à chaud dans l'acide azotique, et, si l'on observe un résidu insoluble qui indique la présence de l'étain et de l'antimoine, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique afin de dissoudre également ces deux métaux. Pour favoriser la précipitation de l'acide stannique, on verse dans la liqueur 1 ou 2 centimètres cubes d'une dissolution d'azotate de plomb titrée d'avance, et contenant 1 décigramme de plomb par centimètre cube.

Après avoir dissous l'alliage avec les précautions qu'on vient d'indiquer, on laisse refroidir la liqueur et l'on y ajoute 50 centimètres cubes d'ammoniaque concentrée. On fait bouillir ensuite la solution cuivrique, et, à l'aide d'une burette, on y verse peu à peu la liqueur normale de sulfure de sodium. Il se produit de l'oxysulfure de cuivre qui trouble le liquide; cependant on distingue parfaitement la teinte bleue due au sel de cuivre ammoniacal. Mais la coloration bleue s'affaiblit vers la fin de l'opération, aussi est-on obligé de suspendre l'ébullition, de laver, à l'aide d'une pissette, les bords du ballon avec de l'ammoniaque et de laisser déposer l'oxysulfure de cuivre pendant quelques instants, afin de mieux constater la teinte du liquide. On verse alors goutte à goutte la solution sulfureuse et, lorsque la décoloration est complète, on note le nombre de centimètres cubes employés. S'il en a fallu, par exemple, 28 centimètres cubes, et si 30 centimètres cubes de sulfure correspondent à

1 gramme de cuivre, on aura la quantité de cuivre contenue dans l'alliage par la proportion suivante :

$$30^{cc} : 1^{gr},000 :: 28^{cc} : x \ldots x = 0^{gr},933.$$

Ainsi, l'alliage essayé contenait $0^{gr},933$ de cuivre. Supposons qu'on ait opéré sur $1^{gr},150$ d'alliage, on aura son titre par le calcul suivant :

$$1^{gr},150 : 0^{gr},933 :: 1000 : x \ldots x = \frac{811}{1000}$$

Lorsque le cuivre contient beaucoup d'étain, il faut plus de temps pour que le dépôt se forme et que le liquide devienne clair. Le cuivre qui est au minimum reste dans la liqueur sans la colorer, et ce n'est qu'au contact de l'air que celle-ci se colore. Une petite quantité de sulfure de cuivre se transforme en sulfate, mais ce sont là de légères causes d'erreur.

On emploie l'eau régale pour attaquer les minerais de cuivre, on ajoute de l'ammoniaque en excès et l'on y verse une dissolution titrée de sulfure de sodium, comme nous l'avons dit pour l'analyse des alliages. Quelquefois cependant la quantité des corps étrangers est si considérable qu'on est obligé de filtrer, de laver le dépôt et de concentrer la liqueur pour en faire l'analyse par le procédé ordinaire.

On peut déterminer avec exactitude par le procédé de M. Pelouze le cuivre contenu dans les sels de cuivre du commerce, tels que le sulfate et les acétates de cuivre. Le sulfate de cuivre contient ordinairement du sulfate de protoxyde de fer, du sulfate de zinc, et quand il est fabriqué avec les pyrites, il renferme en outre du sulfate de magnésie.

Pour faire l'essai du sulfate de cuivre, on prend 4 grammes de ce sel, qui contiennent 1 gramme environ de cuivre; on les dissout dans l'eau, on fait bouillir, on y

ajoute quelques gouttes d'acide azotique pour peroxyder le fer, de l'ammoniaque concentrée en excès, et le dosage du cuivre se fait comme celui des alliages et des minerais.

La méthode de M. Pelouze est d'une exécution simple et rapide ; elle permet d'analyser avec une grande exactitude les alliages, les minerais et les sels de cuivre, et ne comporte pas une erreur de plus de 5 millièmes.

M. Pelouze a fait de nombreuses expériences qui démontrent que les métaux que l'on trouve ordinairement alliés au cuivre, tels que l'étain, le plomb, le fer, le zinc, le cadmium et l'antimoine, n'agissent sur le sulfure de sodium qu'après le cuivre, et que, par conséquent, ils ne modifient pas les résultats de l'analyse. En effet, si l'on mêle des poids connus de cuivre bien pur avec des quantités variables de plomb, d'antimoine, de fer, d'arsenic, d'étain, de zinc, de cadmium et de bismuth, on retrouve le cuivre à 2 ou 3 millièmes près.

M. Pelouze a reconnu également que, quand on mêle une dissolution d'azotate de cuivre ammoniacal avec les sulfures des métaux précédents, ils la décolorent à chaud ; le cuivre se précipite à l'état d'hydrosulfure, tandis que les métaux se dissolvent. Cette expérience démontre d'une manière évidente que les métaux que nous venons de nommer n'agissent pas sur le sulfure de sodium en présence du cuivre, et que, par conséquent, ils n'ont aucune influence sur l'exactitude du procédé.

Lorsque tout le cuivre est précipité, les autres métaux sont atteints par le sulfure de sodium ; c'est ainsi que, si l'alliage contient du zinc ou du cadmium, on voit se former un précipité blanc de sulfure de zinc ou un précipité jaune de sulfure de cadmium, après l'élimination du cuivre.

La présence de l'argent n'est pas un obstacle à l'application de ce procédé ; mais, après l'avoir dissous ainsi que le

cuivre dans l'acide azotique, il faut le précipiter par un excès d'acide chlohydrique, jeter le dépôt sur un filtre et le laver avec soin.

Avant de s'arrêter au procédé que nous venons de décrire, M. Pelouze avait cherché à apprécier les proportions de cuivre avec une liqueur titrée de glycose ; mais les approximations s'écartaient quelquefois de 4 à 5 centièmes, de sorte qu'il a dû renoncer à ce procédé.

Il a obtenu des résultats plus exacts avec le protochlorure d'étain. Ce procédé consiste à dissoudre 1 gramme de cuivre dans de l'acide nitrique, à y ajouter de l'acide tartrique et de la potasse, et à verser dans la liqueur cuivrique bleue une dissolution normale de protochlorure d'étain jusqu'à ce que la décoloration soit complète. Le protoxyde d'étain isolé par la potasse absorbe la moitié de l'oxygène de l'oxyde de cuivre, qui se précipite à l'état de protoxyde.

On a proposé pour le dosage du cuivre un grand nombre d'autres procédés fondés sur l'action de la glycose, du fer, du zinc, du protochlorure d'étain, de l'iodure de potassium, etc. Nous allons les examiner rapidement.

§ 3. Dosage du cuivre par la glycose.

Trommer le premier employa une dissolution de tartrate de cuivre et de potasse pour reconnaître la glycose, et M. Barreswil, après lui, se servit de cette liqueur alcaline pour doser le sucre. En effet, lorsqu'on chauffe jusqu'à l'ébullition un mélange de glycose et de solution cupropotassique, on observe d'abord un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté, qui ne tarde pas à devenir rouge. C'est du protoxyde de cuivre anhydre insoluble dans les alcalis. Le liquide qui avait une couleur bleu d'azur se décolore, devient jaunâtre par suite de la réduction du bi-

oxyde de cuivre. Cette réaction, qui a été employée pour le dosage du sucre, peut servir aussi, on le comprend, pour la détermination du cuivre.

Pour faire cette analyse, on dissout la substance qui contient le cuivre dans de l'eau ou de l'acide azotique, et l'on y ajoute de la potasse en excès et du tartrate neutre de potasse. On obtient ainsi un liquide d'un bleu foncé comme la dissolution ammoniacale de bioxyde de cuivre. Le protoxyde de cuivre est précipité par une dissolution titrée de glycose; mais, d'après les expériences de M. Pelouze, ce procédé ne donne pas de bons résultats.

On a conseillé de recueillir sur un filtre le précipité rouge de protoxyde de cuivre, de le laver avec de l'eau bouillante, et de le dissoudre dans le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique. Le liquide incolore qui en résulte contient du protochlorure de cuivre que l'on peut doser par une dissolution titrée de permanganate de potasse.

§ 4. Dosage du cuivre par le fer et le permanganate de potasse.

M. Mohr a recommandé un procédé fondé sur la décomposition de l'oxyde de cuivre par le fer métallique. Le fer, qui remplace le cuivre dans ses combinaisons, est alors titré par le permanganate de potasse.

On verse dans un flacon bouché à l'émeri le sel de cuivre dissous, et l'on y ajoute le quart de son poids de chlorure de sodium et quelques gouttes d'acide chlorhydrique; puis on y met quelques fils de fer bien décapés, et l'on chauffe à la température d'environ 30 degrés. On ne doit pas rendre la liqueur trop acide, afin de ne pas dissoudre de fer. Au bout de deux heures, la réduction est achevée, on filtre, et l'on dose le fer par le permanganate de potasse.

M. Fleitmann a indiqué un procédé de dosage du cuivre dans lequel ce métal, d'abord précipité par le zinc, est dissous dans le perchlorure de fer qui est ramené à l'état de protochlorure. Si la dissolution de cuivre ne contient ni acide azotique, ni arsenic, ni antimoine, on la traite par du zinc métallique pur qui déplace le cuivre. Le précipité est traité à une douce température par de l'acide sulfurique affaibli, puis lavé avec de l'eau bouillie. On le dissout alors dans le perchlorure de fer, et l'on dose le fer au minimum avec une dissolution titrée de permanganate de potasse.

Si la dissolution renferme du plomb, du bismuth, du fer ou de l'arsenic, on peroxyde le fer, on transforme l'arsenic en acide arsénique, puis on sépare les trois premiers par l'ammoniaque, et l'acide arsénique par un sel de magnésie. Après avoir éliminé ces métaux, on chauffe la dissolution avec de la tournure de zinc pour précipiter le cuivre, et on fait le dosage par le moyen que nous venons d'indiquer.

§ 5. Dosage du cuivre par le protochlorure d'étain et le bichromate de potasse.

On dissout le composé de cuivre, on y ajoute de l'amidon et un excès d'iodure de potassium ; il en résulte du protoiodure de cuivre, et la moitié de l'iode est mis en liberté. On verse dans la liqueur bleue une dissolution titrée de protochlorure d'étain jusqu'à ce que l'iodure d'amidon ait disparu puis on y ajoute une solution également titrée de bichromate de potasse, de manière à faire reparaître la coloration bleue. Pour chaque équivalent d'iode, on devra calculer deux équivalents de cuivre.

Cette méthode serait bonne si une foule de corps n'apportaient pas une grande perturbation dans les résultats de

l'analyse. Ainsi, toutes les substances qui décomposent l'iodure de potassium, telles que les sels de protoxyde de fer, les acides azotique, sulfurique et chlorhydrique, doivent être séparés avant de faire le dosage du cuivre.

On peut aussi, après avoir précipité le protoxyde de cuivre par la glycose, redissoudre cet oxyde dans l'acide chlohydrique, y ajouter de l'amidon et de l'iodure de potassium, et titrer avec une dissolution de bichromate de potasse. Le protochlorure de cuivre décolore l'iodure d'amidon, et la quantité de dissolution de bichromate de potasse fait connaître la proportion de protoxyde de cuivre formé. Mais ce procédé présente quelques inconvénients.

§ 6. Dosage du cuivre par l'iodure de potassium et l'hyposulfite de soude.

On peut déterminer l'iode qui devient libre par l'action de l'iodure de potassium sur les sels de bioxyde de cuivre, à l'aide de l'acide sulfureux ou de l'hyposulfite de soude. Un équivalent d'iode correspond à la moitié de l'oxygène contenu dans le bioxyde de cuivre, comme l'indique l'équation suivante :

$$2CuO,SO^3 + 2KI = 2KO,SO^3 + Cu^2I + I.$$

Suivant M. Brown, l'emploi successif de l'iodure de potassium et d'une solution titrée d'hyposulfite de soude donne des résultats plus exacts que ceux que l'on obtient par les autres procédés. Voici comment il propose d'opérer :

On dissout 5 décigrammes de cuivre dans l'acide azotique étendu, et l'on fait bouillir le liquide afin de chasser entièrement les composés nitreux. On y ajoute alors environ 30 grammes d'eau et du carbonate de soude, de manière à précipiter une portion du cuivre qu'il contient. On redissout le précipité par un excès d'acide azotique, et

l'on verse le tout dans un flacon d'une capacité d'environ 350 centimètres cubes.

Cela étant fait, on projette dans la dissolution environ 3 grammes d'iodure de potassium cristallisé. Aussitôt il se sépare une quantité d'iode qui est proportionnelle à celle du cuivre dissous, et qu'il s'agit de doser.

On y parvient, en versant goutte à goutte dans cette liqueur une solution normale d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que le liquide ne conserve plus qu'une légère teinte jaune, c'est-à-dire que la majeure partie de l'iode libre ait disparu. On y ajoute alors une solution claire d'amidon, et l'on continue à verser jusqu'au moment où la couleur bleue de l'iodure d'amidon disparaît entièrement.

Il importe, pour l'application de ce procédé, que l'iodure de potassium soit exempt d'iodate de potasse, et que l'acide acétique ne contienne pas d'acide sulfureux.

On prépare la liqueur normale d'hyposulfite de soude en dissolvant 25 grammes de ce sel bien pur dans une quantité suffisante d'eau pour un litre, et en titrant la solution au moyen du cuivre pur.

M. Brown a reconnu que de petites quantités de plomb, d'étain, de fer et de zinc, n'apportent aucun trouble dans les résultats; mais si le cuivre contenait une proportion notable de plomb ou de fer, il faudrait séparer préalablement ces deux métaux.

M. Jacquelain a eu la pensée de doser le cuivre, en dissolvant les composés de ce métal dans l'acide azotique, en y ajoutant un excès d'ammoniaque et en comparant la teinte fournie par cette dissolution à celle que donne un poids égal de cuivre traité de la même manière.

M. Jacquelain se sert de trois tubes de même diamètre, qui ont 5 centimètres de longueur et dont un seul est gradué. Il dissout 5 décigrammes de cuivre pur dans l'acide

azotique faible, y ajoute un léger excès d'ammoniaque et assez d'eau distillée pour former 1 litre de dissolution à la température de 10 degrés. Il filtre ensuite la liqueur et en introduit 5 centimètres cubes dans l'un des tubes qu'il scelle aussitôt à la lampe d'émailleur. Cette solution bleue demeure un terme constant de comparaison.

Pour déterminer la proportion de cuivre contenue dans un minerai ou dans un alliage, on pèse la substance à analyser, on la traite successivement par l'acide azotique et l'ammoniaque, on filtre la liqueur et l'on verse assez d'eau pour que la teinte soit la même que celle de la liqueur qui sert de type. Le poids du cuivre est proportionnel au volume total de la dissolution.

Cette méthode peut être utile dans quelques cas, mais elle ne fournit que des résultats approximatifs.

M. Roucher a appliqué la méthode alcalimétrique au dosage des sels de cuivre : à cet effet, on introduit dans un petit ballon un poids connu de sel de cuivre et l'on y verse, au moyen d'une pipette, un volume mesuré d'une solution titrée de potasse contenant environ 10 pour 100 d'alcali. On fait bouillir pendant quelques minutes, on filtre, on lave avec beaucoup de soin, et l'on détermine le titre alcalimétrique de la liqueur filtrée par la méthode de Gay-Lussac. La différence entre les deux titres correspond à la quantité d'acide contenue dans le sel soumis à l'analyse. Le poids de l'acide est proportionnel à la quantité d'acide sulfurique monohydraté, que contient l'acide sulfurique normal indiqué par le chiffre qui exprime la différence des deux titres.

Cette méthode peut être employée, suivant M. Roucher, pour l'analyse de tous les sels métalliques, mais il conviendrait de la vérifier pour chaque cas particulier.

L'emploi de cette méthode présente une cause d'erreur que M. Roucher a signalée lui-même, c'est que l'oxyde de

cuivre retient une certaine quantité de potasse caustique qui varie, lorsqu'on opère sur du sulfate de cuivre, de 5 à 9 dix-millièmes du sel employé.

ARTICLE II. — MINERAIS ET ALLIAGES DE CUIVRE.

Les minerais de cuivre les plus importants sont le cuivre natif, le cuivre oxydulé, l'oxyde de cuivre, le sulfure de cuivre, la pyrite cuivreuse ou sulfure double de cuivre et de fer, et le carbonate de cuivre. Un grand nombre d'autres minerais contiennent du cuivre : tels sont le sulfate de cuivre, le phosphate de cuivre, les silicates hydratés, les sulfures d'antimoine, de bismuth, d'argent et d'étain, le cuivre gris, les cuivres panachés, etc.

Le cuivre forme, avec quelques métaux, des alliages fréquemment employés dans l'industrie. Ainsi le *laiton* contient ordinairement de 30 à 35 pour 100 de zinc, de 60 à 65 de cuivre et quelques centièmes de plomb et d'étain. Le *similor* renferme moins de zinc, aussi ressemble-t-il plus à l'or que le laiton.

Le *bronze* est un alliage de cuivre et d'étain contenant de petites quantités de fer, de zinc et de plomb. Il est destiné à la fabrication des canons, des cloches, des statues, des timbres d'horlogerie, etc. Voici la composition des différents bronzes :

§ 1. Composition des différents bronzes.

Bronze des canons en France...	Cuivre....	100
	Étain.....	11
Tamtams et cymbales.........	Cuivre....	80
	Étain.....	20
Miroirs des télescopes.........	Cuivre....	66
	Étain.....	33
Métal d'un miroir chinois.......	Cuivre....	8
	Plomb....	1
	Antimoine.	1

Métal des cloches en Angleterre..	Cuivre....	80
	Étain.....	10,1
	Zinc.	5,6
	Plomb....	4,3
Métal des cloches en France....	Cuivre....	78
	Étain.....	22
Médailles..................	Cuivre....	94 à 96
	Étain.....	4 à 6
	Zinc.	4 à 5 millièmes.

§ 2. Monnaies de cuivre et de bronze.

M. Pelouze a publié des recherches très intéressantes sur la composition des monnaies de cuivre et de bronze. Il a examiné 4300 pièces de 10 centimes et 11 400 pièces de 5 centimes; ses analyses lui ont donné les résultats inscrits dans le tableau suivant :

Pièces de 10 centimes.	Poids d'une pièce.	Poids de l'alliage.	Titre de l'alliage.	Poids du cuivre pur.
		k.		k.
10 pièces belges............	19,5	0,195	995	0,194
40 république française un peu blanches.............	20,0	0,800	900	0,720
1880 république française, rouges.	22,2	41,736	941	39,274
230 Louis XVI, d'un blanc rouge.	23,3	5,359	934	5,000
50 Louis XVI, blanc jaune....	23,0	1,150	756	0,869
140 Louis XVI, blanches grises.	25,0	3,500	780	2,730
1950 Louis XVI, blanches......	20,5	39,975	870	34,780
Pièces de 5 centimes.				
90 pièces belges............	9,94	0,894	985	0,881
10 anglaises...............	9,41	0,094	993	0,093
30 russes et suédoises.......	12,5	0,375	987	0,370
3570 république française, rouges.	10,0	35,700	940	33,558
100 — blanches..	10,2	1,020	925	0,944
30 Louis XVI, fausses blanches.	13,0	0,390	793	0,309
60 Louis XVI, blanches-rouges.	13,0	0,780	915	0,714
2010 Louis XVI, blanches......	10,2	20,502	875	17,939
5500 Louis XV et Louis XVI, rouges..............	9,8	53,900	998	53,792
		k.		k
15700 donnent.....................		206,370	contenant.	192,167

La moyenne des analyses a fourni pour les sous de

Louis XV et de Louis XVI un titre de $\frac{993}{1000}$ de cuivre pur. Les anciens sous de cloches contenaient de 5 à 6 pour 100 de zinc et de petites quantités de plomb, d'antimoine, de fer et d'étain.

Les sous de la République contenaient environ 95 centièmes de cuivre, 3 à 4 centièmes d'étain et 1 centième de plomb, de zinc et de fer.

Les monnaies de bronze de Napoléon III sont au titre de $\frac{950}{1000}$. Elles renferment en outre $\frac{40}{1000}$ d'étain, $\frac{10}{1000}$ de zinc et quelques millièmes de plomb provenant des anciennes monnaies de cuivre rouge.

En général, les monnaies de cuivre étrangères sont fabriquées avec le cuivre du commerce, et ce n'est que rarement que ce métal est allié avec l'étain et le zinc. Voici les résultats obtenus par M. Pelouze avec les monnaies d'Angleterre, de Prusse, de Russie, de Suède, de Danemark, de Belgique, de Sardaigne, de Westphalie, de la principauté de Monaco et de la Compagnie des Indes :

Monnaies d'Angleterre.

Règnes.	Millésimes.	Poids.	Titre.	Métaux étrangers.
George IV.......	1823 ...	16,79 ...	993	Étain, plomb.
Guillaume IV....	1831 ...	18,75 ...	993	Étain.
George III.......	1797 ...	26,9 ...	997	Étain.
Victoria.........	1838 ...	9,41 ...	1000	»
Guillaume IV....	1837 ...	4,71 ...	997	Étain.
George III.......	1806 ...	8,85 ...	983	Plomb.
George IV.......	1827 ...	9,20 ...	998	Étain.
Victoria........	1841 ...	18,96 ...	999	»
Victoria........	1841 ...	9,37 ...	1000	»
George III......	1806 ...	8,57 ...	996	Étain.

Monnaies de Prusse.

Millésimes.	Poids.	Titre du cuivre.
1790	7,48	983
1807	14,65	994

Millésimes.	Poids.	Titre du cuivre.
1800	4,85	991
1808	5,95	991
1841	1,48	980
1841	5,95	983

Monnaies de Suède.

Millésimes.	Poids.	Titre du cuivre.
1747	13,15	986
1761	14,05	974
1733	13,91	997
1839	7,82	996
1809	?	982

Monnaies de Russie.

Sous russes de 1811 et 1812, moyenne de douze analyses : $\frac{990}{1000}$

Monnaies de Belgique.

Millésimes.	Poids.	Titre du cuivre.
1837	9,95	996
1837	9,94	967
1833	19,56	993
1793	7,10	970

Monnaies du Portugal.

Millésimes.	Poids.	Titre du cuivre.
1741	11,55	983
1743	5,77	998
1827	?	834 (zinc, étain, fer).

	Millésimes.	Poids.	Titre du cuivre.
Danemark	1771	11,00	990
	1771	10,6	992
Sardaigne	1826	9,67	992
Westphalie	1810	2,47	998
Principauté de Monaco	1838	?	993
Compagnie des Indes	1827	11,73	1000

Les médailles frappées par les frères Monneron, vers la fin du règne de Louis XVI, sont formées de 970 à 980 pour 1000 de cuivre et de 20 à 30 pour 1000 en proportions

égales de zinc et d'étain. Ces médailles, qui devaient être échangées contre des assignats, sont remarquables par leur parfaite conservation, par la beauté et l'éclat de leur couleur.

Parmi les médailles et les monnaies romaines, les unes sont composées de cuivre rouge et de quelques millièmes de métaux étrangers, d'autres de bronze contenant de 5 à 20 pour 100 d'étain. Il existe aussi des monnaies anciennes qui présentent quelque analogie avec le laiton. M. Pelouze y a trouvé de 15 à 16 pour 100 de zinc, un peu d'étain, de fer et des traces de plomb.

On observe que les médailles qui contiennent une proportion considérable d'étain sont mieux conservées que les autres.

CHAPITRE XX.

PLOMB.

M. Flores Domonte a appliqué au dosage du plomb le procédé que M. Pelouze avait employé pour la détermination du cuivre. Ce procédé consiste à dissoudre le plomb dans l'acide azotique, à ajouter à la solution un excès de potasse et à précipiter le métal par une liqueur titrée de sulfure de sodium.

Comme M. Pelouze, M. Flores Domonte prépare la liqueur normale de sulfure de sodium, en dissolvant ce composé dans l'eau distillée de manière que 1 gramme de plomb soit précipité par environ 30 centimètres cubes de solution. Seulement ce dernier chimiste a judicieusement pris une quantité moindre de sulfure de sodium, par la raison qu'il en faut moins pour précipiter 1 gramme de plomb que pour 1 gramme de cuivre. En effet, l'équivalent

du plomb est représenté par 1294,50, tandis que celui du cuivre n'est que de 396,60 ; ce qui donne à peu près le rapport : 3,2 : 1. On ajoute à 1 volume de la dissolution cuprométrique 3 volumes d'eau, et on obtient ainsi pour les essais du plomb une liqueur correspondante à celle dont on se sert pour le cuivre.

Nous ferons remarquer, à ce sujet, que, s'il y a avantage à employer la même liqueur titrée pour le dosage d'un grand nombre de corps, on ne doit pas cependant faire usage dans les analyses volumétriques de solutions au même degré de concentration, et contenant des quantités de réactifs qui correspondent exactement à leur équivalent chimique.

Lorsqu'on veut titrer la solution de sulfure de sodium, on introduit 1 gramme de plomb dans un ballon d'environ 200 centimètres cubes, on y ajoute quelques grammes d'acide azotique et on chauffe légèrement; puis on étend le liquide d'une petite quantité d'eau et, lorsque le plomb est entièrement dissous, on verse dans la liqueur un excès de potasse qui précipite d'abord et dissout ensuite l'hydrate de protoxyde de plomb. Le liquide est maintenu à une température élevée, et l'on y verse, au moyen d'une burette, goutte à goutte, la solution normale qui donne un précipité noir de sulfure de plomb. On fait bouillir de temps en temps; le sulfure de plomb se dépose, le liquide s'éclaircit et on saisit avec beaucoup de soin le moment où une goutte de sulfure de sodium ne produit plus de précipité. On arrive facilement, par un second essai et au besoin par un troisième, à un résultat exact. Lorsque l'opération est terminée, on lit sur la burette le volume de dissolution titrée qu'on a employé. S'il en a fallu, par exemple, 30 centimètres cubes et si un minerai de plomb n'exige, sous le même poids, que 19 centimètres

cubes, on trouvera la quantité de plomb qu'il contient par la proportion :

$$30 : 1 :: 19 : x \ldots x = 0^{gr},633.$$

Ce dosage se fait rapidement et on détermine, à moins de 1 pour 100, la quantité de plomb. Cependant la méthode qui repose sur la précipitation des corps n'est pas en général très bonne.

Le plomb est rarement pur; on le rencontre le plus souvent allié à l'étain, au cuivre, au zinc, au fer, à l'antimoine, etc. On pourrait se débarrasser par la filtration des acides antimonieux et stannique qui ne sont pas dissous par l'acide azotique, et de l'acide arsénieux qui est retenu, suivant M. Levol, par l'acide stannique; mais M. Flores Domonte, ayant constaté que l'étain, l'antimoine et l'arsenic ne sont pas précipités par le sulfure de sodium, dans un grand excès de potasse, il vaut mieux faire l'essai sans filtrer.

Le zinc ne nuit pas au succès de l'expérience; en effet, M. Pelouze a démontré qu'il se précipite après le plomb, et, comme le sulfure de zinc est blanc, on reconnaît, lorsqu'il apparaît, que tout le plomb est précipité.

La présence du cuivre exige une opération plus compliquée. Dans une première expérience, M. Flores Domonte dose ce métal par le procédé de M. Pelouze, que nous avons décrit; puis il fait un essai synthétique sur un mélange formé de 1 gramme de plomb et d'un poids de cuivre égal à celui qu'a donné l'expérience. Cet essai fera connaître le nombre de divisions qu'on devra retrancher en faisant l'essai de l'alliage. En effet, si 1 gramme de plomb pur correspond à 30 centimètres cubes de liqueur titrée, et si, après l'avoir allié avec le cuivre, il en faut 33, évidemment la différence 3 représentera le cuivre.

Si l'alliage à essayer contient, par exemple, 6 pour 100 de cuivre, on fera d'abord une opération synthétique avec 1 gramme de plomb et $\frac{6}{100}$ de cuivre ; puis on exécutera un essai sur un gramme d'alliage. Si $\frac{6}{100}$ de cuivre exigent 3 centimètres cubes de liqueur, et si le nombre de centimètres cubes employés dans le dernier essai est de 20, on devra retrancher de ce chiffre 3 centimètres cubes pour avoir le volume de la dissolution sulfureuse, qui a réellement servi à la précipitation du plomb.

Lorsque la quantité de cuivre est faible, on ajoute à l'alliage $\frac{1}{10}$ de ce métal, pour donner à l'essai plus de précision.

Le bismuth ne peut pas être séparé du plomb par cette méthode; heureusement cette cause d'erreur n'a pas d'importance au point de vue industriel.

L'essai des céruses et des acétates de plomb se fait avec la plus grande facilité, et j'ajouterai que c'est là une application extrêment intéressante, puisque ces produits sont souvent fraudés.

M. Hempel a proposé de doser le plomb en ajoutant un volume connu d'acide oxalique normal; on neutralise par l'ammoniaque, on filtre et on dose dans la liqueur filtrée, à l'aide du permanganate de potasse titré, l'acide oxalique en excès. On aura ainsi la quantité d'acide oxalique qui a précipité le plomb. Ce procédé n'est applicable qu'aux dissolutions de plomb ne contenant pas d'autres oxydes métalliques qui pourraient être précipités par l'acide oxalique. Il sera donc rarement employé.

On a indiqué une autre méthode qui consiste à précipiter le plomb dissous par le bichromate de potasse, à laver le précipité formé de chromate de plomb, et à le traiter par une dissolution titrée de sel de fer au minimum. On déter-

mine ensuite par le permanganate de potasse l'excès de sel de protoxyde de fer, et on a ainsi la quantité qui a été transformée en peroxyde, et, par conséquent, la proportion correspondante de chromate de plomb. Le chromate de plomb donne dans une dissolution acide, avec les sels de fer au minimum, de l'oxyde de chrome, du peroxyde de fer et un sel neutre de plomb contenant l'acide employé.

L'action des sels de protoxyde de fer sur le chromate de plomb est très lente. Ce procédé est moins rapide et présente moins de précision que celui de M. Flores Domonte.

CHAPITRE XXI.

MERCURE.

La recherche du mercure métallique peut se faire par la voie sèche ou par la voie humide. Pour employer le premier procédé, on introduit dans un tube de verre peu fusible une couche d'hydrate de chaux sec, et au-dessus un mélange de la matière à analyser et de chaux sodée, une nouvelle couche de chaux sodée, et enfin de l'amiante. On place le tube sur une grille, et l'on y adapte, à l'aide d'un bouchon, le tube à boules de Liebig. C'est à peu près l'appareil dont on se sert pour le dosage de l'azote par la méthode de MM. Will et Warrentrapp.

Lorsque l'appareil est monté, on entoure la partie antérieure du tube de charbons incandescents, on chauffe graduellement d'avant en arrière, jusqu'à ce que le tube soit porté en entier au rouge. Le mercure se volatilise et va se condenser dans le tube à boules ; on le recueille et on le dessèche avec soin.

Ce procédé peut être employé pour rechercher, dans les cas d'empoisonnement, les composés mercuriels dans les

matières des vomissements, dans les organes digestifs ou dans les autres viscères de l'économie.

Dans le procédé par la voie humide, le composé mercuriel dissous dans l'eau est mêlé avec une dissolution acide de protochlorure d'étain. On porte le mélange à l'ébullition, on laisse refroidir, et, lorsque le mercure est déposé, on décante la liqueur qui surnage. Pour bien réunir les particules métalliques en globules, on les fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

On peut employer également le protochlorure d'étain pour l'analyse volumétrique des composés mercuriels, en dissolvant dans l'acide chlorhydrique la matière qui contient le mercure, en y ajoutant un volume connu de solution normale de protochlorure d'étain, et en faisant bouillir. Le mercure métallique réduit est lavé et recueilli avec soin. On dose ensuite l'excès de protochlorure d'étain, à l'aide du bichromate de potasse, et l'on calcule la quantité de mercure par le volume de protochlorure d'étain, qui a été réellement employé pour la décomposition du sel mercuriel. Le calcul varie suivant qu'on agit sur un sel de protoxyde ou de peroxyde de mercure. En effet, dans le premier cas, le protochlorure d'étain ne reçoit que $\frac{1}{2}$ équivalent de chlore, dans le second 1 équivalent. On reconnaîtra, du reste, facilement sous quel état se trouve le mercure au moyen de l'acide chlorhydrique, qui précipite les sels de protoxyde de mercure.

Ce procédé n'est pas applicable au dosage des azotates de mercure. Il faut les décomposer préalablement et chasser l'acide azotique.

On a proposé de déterminer le bichlorure de mercure par l'oxalate d'ammoniaque, qui produit du protochlorure de mercure sous l'influence des rayons solaires; mais ce moyen est d'une application difficile.

M. Mialhe a employé un mode de dosage, qui repose sur la propriété que possède le sulfure de sodium de précipiter les dissolutions mercurielles, et sur la destruction de ce sulfure par une dissolution alcoolique d'iode.

La liqueur sulfureuse et la teinture d'iode sont préparées de manière qu'elles se détruisent mutuellement sous le même volume; on s'en assure par le procédé sulfhydrométrique de Dupasquier.

Pour préparer la liqueur mercurielle, on dissout 1 milligramme de bichlorure de mercure par centimètre cube d'eau distillée, et on le précipite par le sulfure de sodium que l'on verse goutte à goutte à l'aide d'une burette divisée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes. Mais comme il est très difficile de reconnaître le terme de la réaction, on ajoute un excès d'eau sulfureuse, on filtre et on lave avec soin le précipité. On mêle ensuite avec la liqueur filtrée de l'amidon dissous dans l'eau, et, à l'aide de la teinture normale d'iode, on détermine le volume de solution sulfureuse ajoutée en excès. Supposons que pour précipiter 1 milligramme de bichlorure de mercure, il faille 5 centimètres cubes de liqueur sulfureuse.

Quand on veut doser le bichlorure de mercure contenu dans une solution, on opère comme précédemment, et le volume de sulfure de sodium employé donne par le calcul la proportion de bichlorure de mercure.

Le mode d'analyse de M. Mialhe pourrait être employé pour le dosage d'autres métaux, tels que le zinc, le fer l'argent. Mais il n'est applicable qu'à la détermination d'un seul sel métallique dans la liqueur sur laquelle on opère. En effet, si elle renfermait deux ou plusieurs métaux, ils seraient tous précipités en même temps.

Dosage de l'oxyde de mercure dans une solution d'azotate de bioxyde de mercure.

Le procédé que M. Liebig a proposé pour le dosage de l'oxyde de mercure est basé sur les réactions suivantes :

1° Le phosphate de soude produit, dans une solution d'azotate de bioxyde de mercure, un précipité blanc floconneux qui devient cristallin par le repos ;

2° Le bichlorure de mercure, au contraire, n'est pas précipité par une solution de phosphate de soude ;

3° Si l'on ajoute à un mélange de phosphate de soude et d'azotate de bioxyde de mercure une dissolution de chlorure de sodium, avant que le précipité ne soit devenu cristallin, le phosphate de mercure et le chlorure de sodium forment immédiatement du bichlorure de mercure et du phosphate de soude.

1 équivalent de chlorure de sodium étant nécessaire pour dissoudre 1 équivalent de phosphate de mercure, il en résulte qu'il est possible de calculer la quantité d'oxyde de mercure d'après celle de chlorure de sodium qu'on a employée. Mais M. Liebig a fait observer lui-même que l'équivalent du chlorure de sodium étant beaucoup moins élevé que celui de l'oxyde de mercure, ce procédé n'est pas aussi exact que le dosage du chlorure de sodium par l'oxyde de mercure. Cependant cette méthode est suffisante pour certains cas.

Préparation de la solution normale de chlorure de sodium.

Pour doser l'oxyde de mercure, on se sert d'une solution titrée de chlorure de sodium que l'on prépare en ajoutant à 20^{cc} d'une solution saturée de ce sel, $566^{cc},8$ d'eau distillée. On obtient ainsi une liqueur étendue de sel marin dont

10 centimètres cubes contiennent 108^{milligr},52 de chlorure qui correspondent, d'après les équivalents, à 200 milligrammes d'oxyde de mercure. Par conséquent, 1 centimètre cube de cette solution représente 20 milligrammes d'oxyde de mercure.

M. Liebig conseille d'opérer sur une dissolution mercurielle étendue ; il faut, autant que possible, que 10 centimètres cubes ne contiennent que 200 milligrammes d'oxyde de mercure. On doit donc faire un essai préalable pour amener la solution de mercure à un degré de concentration convenable. Pour cela, on ajoute à 10 centimètres cubes de solution normale de chlorure de sodium, 4 centimètres cubes d'une solution saturée de phosphate de soude et une quantité suffisante de liqueur mercurique pour obtenir un précipité permanent. Si l'on a employé, par exemple, 5 centimètres cubes de celle-ci, correspondant à 200 milligrammes d'oxyde, on devra, avant de procéder à l'essai définitif, ajouter à la dissolution d'oxyde de mercure deux fois son volume d'eau, puisque 10 centimètres cubes de cette liqueur renferment 400 milligrammes de cet oxyde.

Pour doser l'oxyde de mercure, on introduit dans un vase à précipiter 10 centimètres cubes de solution mercurique, on y ajoute 3 à 4 centimètres cubes de phosphate de soude et, à l'aide d'une burette, une quantité suffisante de chlorure de sodium pour dissoudre le précipité qui s'est formé. Après ce premier essai, M. Liebig conseille d'en faire un second.

Si l'on a employé, par exemple, 8 centimètres cubes de solution titrée de chlorure de sodium, on prend pour le second essai la même quantité de liqueur et l'on y ajoute 3 à 4 centimètres cubes de phosphate de soude, puis goutte à goutte de la solution mercurique jusqu'à ce qu'il se forme un précipité. Supposons qu'il ait fallu employer pour cela

10,10 de solution de mercure, les deux essais combinés donneront $20^{cc},10$ de celle-ci pour $16^{cc},0$ de dissolution de chlorure de sodium. Chaque centimètre cube de la dissolution titrée de ce sel correspondant à 20 milligrammes d'oxyde de mercure, les 16 centimètres cubes qui ont été employés représentent 320 milligrammes d'oxyde de mercure.

Ces deux essais se compensent ; en effet, si dans le premier on est exposé à ajouter quelques gouttes de chlorure de sodium de trop pour redissoudre le précipité, dans le second il faut ajouter un léger excès de solution mercurique pour le produire. Cette méthode n'est applicable du reste que dans le cas où la solution de mercure ne renferme pas de métaux précipitables par le phosphate de soude de leur solution chlorhydrique.

CHAPITRE XXII.

ARGENT (1).

Les essais d'argent s'exécutaient autrefois par la *coupellation;* dans cette opération le cuivre s'oxyde, est absorbé par une coupelle en os calciné, tandis que l'argent, qui résiste à l'action oxydante de l'air, reste sur la coupelle sous la forme de bouton.

Pour favoriser l'oxydation du cuivre, on ajoute à 1 gramme d'alliage 7 grammes de plomb pour les alliages à 900 millièmes, on dépose ce métal dans une coupelle chauffée dans un moufle à la température rouge, et lorsque le plomb est devenu brillant, on ajoute l'alliage d'argent

(1) Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide, par Gay-Lussac.

enveloppé dans du papier. L'oxyde de plomb et l'oxyde de cuivre sont absorbés, et l'on trouve dans la coupelle un bouton d'argent, dont la surface supérieure doit être brillante, bombée et sans aucune saillie.

Cette opération si simple exige pourtant de grandes précautions. Ainsi, si la température du fourneau est trop élevée, la coupellation donne jusqu'à 8 ou 10 millièmes de moins pour le titre des alliages d'argent, et si l'on ne chauffe pas assez, l'argent retient du plomb et du cuivre.

Lorsque la température est trop élevée, l'argent se volàtilise, et il en résulte une perte de quelques millièmes; d'un autre côté, la coupelle retient le double de l'argent qui manque, et par conséquent le bouton d'essai n'est pas de l'argent pur, mais contient environ 4 millièmes de plomb et de cuivre. Les directeurs des monnaies étaient donc obligés, avant l'application du procédé de Gay-Lussac, pour avoir un alliage au titre de 900 millièmes, de faire un alliage au titre réel de 903 à 904 millièmes, et ils éprouvaient, par conséquent, une perte de 3 à 4 millièmes d'argent.

Gay-Lussac, frappé de ces inconvénients, imagina un procédé aussi remarquable par sa simplicité que par sa précision, et qui a été généralement adopté. Ce procédé, qu'il appela *essai des matières d'argent par la voie humide*, est presque aussi rapide et beaucoup plus sûr que la coupellation.

Lorsque l'on ajoute du chlorure de sodium à une dissolution d'argent dans l'acide azotique, il se forme un précipité blanc, caillebotté, de chlorure d'argent insoluble dans l'eau et dans les acides.

La quantité de chlorure d'argent n'est pas déterminée par les procédés ordinaires, c'est-à-dire par la filtration, les lavages, la calcination et les pesées, mais par le vo-

lume d'une dissolution titrée de chlorure de sodium employé pour précipiter tout l'argent dissous. Ce sel n'a aucune action sur les métaux qu'on rencontre ordinairement dans le cuivre.

Le chlorure d'argent possède la propriété de se déposer rapidement, et le liquide qui le surnage est presque transparent, de sorte que, s'il contient encore de l'argent, on le reconnaîtra par de nouvelles additions de chlorure de sodium. Suivant Gay-Lussac, 1 milligramme d'argent dissous dans 100 grammes de liquide peut être constaté par ce moyen, et si la liqueur était parfaitement limpide, on distinguerait même $\frac{1}{4}$ de milligramme. A cet effet, on agite vivement le liquide rendu trouble par le chlorure d'argent, et, après quelques moments de repos, il devient assez transparent pour qu'il soit possible d'apprécier le trouble produit par l'addition de $\frac{1}{2}$ milligramme d'argent.

On mesure la dissolution normale de sel marin en déterminant : 1° le poids de cette liqueur pour précipiter l'argent contenu dans l'alliage ; 2° le volume qu'il faut en employer pour précipiter entièrement ce métal. La mesure au poids est plus exacte, mais demande trop de temps lorsqu'on doit faire plusieurs essais.

ARTICLE PREMIER. — Préparation de la dissolution normale de sel marin, en la mesurant au poids.

Cette dissolution est préparée de manière que 100 grammes précipitent exactement 1 gramme d'argent pur. Si le sel marin était pur, il suffirait de dissoudre 5gr,427 de sel dans 994gr,573 d'eau distillée pour avoir 1000 grammes de dissolution normale. Mais le sel marin contenant toujours des sels étrangers, et sa purification présentant quelques difficultés, Gay-Lussac a préparé la dissolution normale avec le sel marin du commerce. On le dissout dans l'eau,

et par quelques tâtonnements on détermine la quantité d'eau qu'on doit y ajouter pour que 100 grammes de dissolution précipitent exactement 1 gramme d'argent. On procède ensuite à l'essai de la liqueur.



Fig. 123.

On dissout un gramme d'argent à l'aide de quelques grammes d'acide nitrique, dans un flacon bouché à l'émeri, de la capacité de 200 centimètres cubes environ (fig. 123), on remplit une burette de dissolution, on en fait la tare (fig. 124) et l'on verse un peu plus de 100 grammes dans le flacon, que l'on bouche. On agite vivement le mélange pendant une minute environ, et par le repos le liquide devient très clair. On y verse alors deux gouttes de dissolution, et, s'il se forme un précipité, l'on agite de nouveau et l'on ajoute deux autres gouttes. On continue ainsi jusqu'à ce ce que les deux dernières ne fournissent plus de précipité. On retranche les trois dernières gouttes qui pèsent environ trois décigrammes, et l'on a ainsi la quantité de dissolution employée pour précipiter un gramme d'argent. S'il en a fallu, par exemple, 102 grammes, la dissolution est trop faible. Il faut donc ajouter une certaine quantité de dissolution concentrée de sel marin, que l'on trouve par le calcul, faire un autre essai, et, pour avoir autant que possible le véritable titre, on devra préparer une *dissolution décime*.

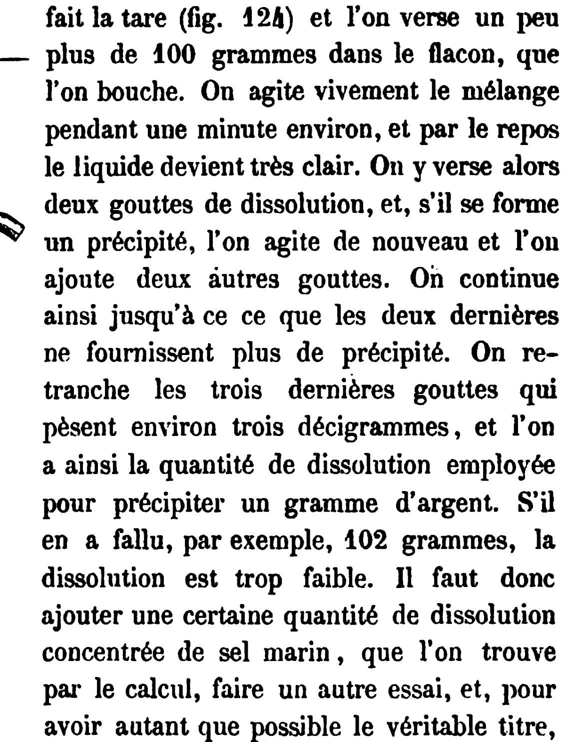


Fig. 124.

Pour préparer la dissolution décime de sel marin, on pèse 100 grammes de dissolution normale dans un ballon contenant 1000 centimètres cubes jusqu'au trait circulaire, et

l'on complète ce volume avec de l'eau. Il est évident qu'un centimètre cube de cette dissolution représente un millième d'argent. On mesure facilement ce volume de liquide à l'aide de la pipette (fig 125), qui contient jusqu'au trait un centimètre cube ou un gramme. On peut fractionner le centimètre cube, en comptant le nombre des gouttes dont il est formé et qui est en moyenne de vingt. On conserve la dissolution décime dans un flacon (fig. 125) fermé par un bouchon de liége que traverse la pipette.

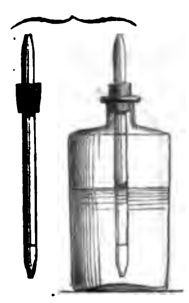


Fig. 125.

C'est avec cette dissolution décime que l'on continue l'essai de la dissolution normale. Si, par exemple, on a employé 999 de dissolution normale, on ajoutera une pipette ou 1 gramme de dissolution décime pour avoir le poids exact de 1000 de dissolution normale. Si la liqueur est trop faible, on ajoutera une quantité convenable de dissolution concentrée de sel marin et on fera un nouvel essai.

Lorsqu'on a déterminé exactement le titre de la dissolution normale, il suffit, pour la préparation d'une nouvelle quantité de liqueur titrée, de faire la somme des quantités de dissolution concentrée de sel marin et d'eau qu'on a employées et de les mêler. Pourtant il est toujours nécessaire de vérifier le titre.

Il pourrait se faire qu'au lieu d'avoir une dissolution trop faible, on eût une liqueur trop forte. Dans ce cas la dissolution précipiterait par une *dissolution décime d'argent* et le nombre de centimètres cubes d'argent nécessaires pour précipiter l'excès de sel marin donnerait la quantité d'eau qu'il faudrait ajouter pour avoir le véritable titre.

Pour préparer la liqueur décime d'argent, on dissout 1 gramme d'argent pur dans 5 ou 6 grammes d'acide azo-

tique également pur, et l'on ajoute de l'eau distillée de manière à former 1 litre de liqueur. La dissolution décime de sel marin et la dissolution décime d'argent sont préparées de manière qu'en les mêlant à volumes égaux l'azotate d'argent et le sel marin se décomposent entièrement.

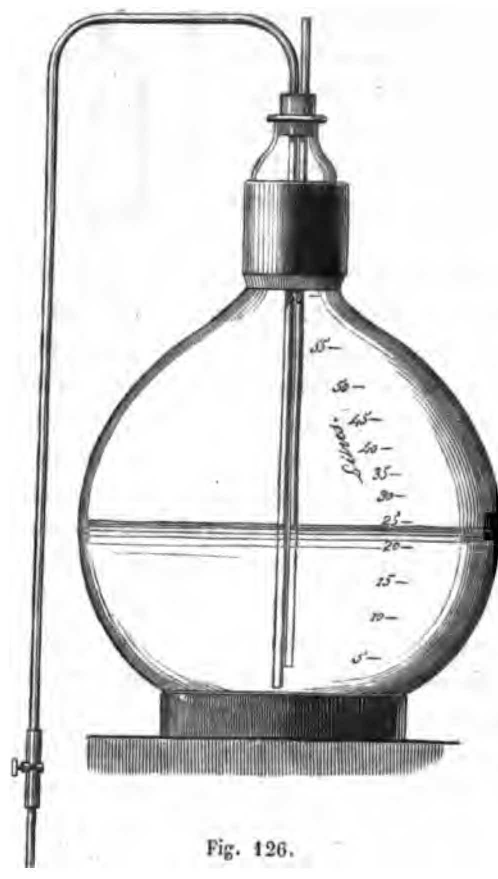
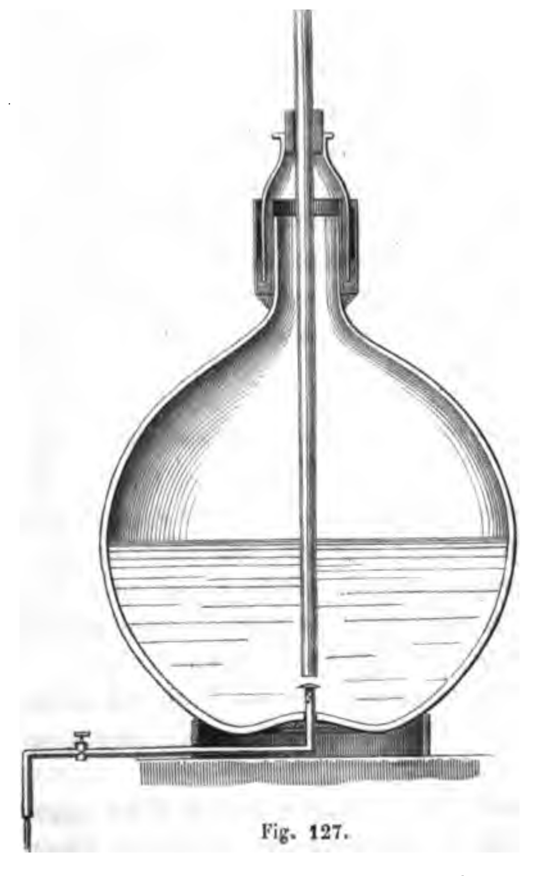


Fig. 126.

Pour obtenir l'argent pur, on dissout l'argent de coupelle dans l'acide azotique, et après avoir séparé par décantation le résidu, on précipite la dissolution étendue d'eau par le sel marin. Le chlorure d'argent lavé et séché est chauffé ensuite au rouge vif dans un creuset après l'avoir mêlé avec de la craie et du charbon. L'argent réduit est dissous une seconde fois dans l'acide azotique et précipité de nouveau par le sel marin. Enfin, le chlorure d'argent est décomposé encore par la craie et le charbon.

Lorsqu'on a de nombreux essais à faire, on conserve la

dissolution normale de sel marin dans des *dames-jeannes* jaugées en litres; une échelle en papier fait connaître la quantité de liquide qu'elles contiennent (fig. 126). Elles sont fermées par des soupapes hydrauliques, de sorte qu'aucune évaporation ne peut avoir lieu. On puise la dissolution dans la bouteille à l'aide d'un siphon à robinet ou mieux encore au moyen d'un tube en métal adapté au fond de la bouteille (fig. 127).


Fig. 127.

Pour déterminer le titre d'un alliage d'argent, on en

dissout 1 gramme dans quelques grammes d'acide azotique à 32 degrés de l'aréomètre de Baumé, on chauffe légèrement et l'on expulse ensuite les vapeurs nitreuses à l'aide d'un soufflet. On pèse la dissolution normale dans la burette, comme nous l'avons déjà rapporté, et l'on en verse un peu moins de 90 grammes, 89,8 par exemple, on agite, puis on fait couler 1 centimètre cube de dissolution décime qui représente 1 millième d'argent, et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On ne compte pas le dernier millième et l'on ne prend que la moitié de l'avant-dernier. Si, par exemple, on a ajouté 4 centimètres cubes de liqueur décime, on n'en comptera que 2 $\frac{1}{2}$; par conséquent le titre de l'alliage sera de 900,5.

Si le premier centimètre cube ne précipitait pas la solution d'argent, c'est qu'on aurait employé trop de dissolution normale. On ajouterait alors 1 centimètre cube de solution décime d'argent, en procédant comme nous l'avons dit pour la solution décime de sel marin, et l'on trouverait ainsi le titre réel de l'argent.

ARTICLE II. — PRÉPARATION DE LA DISSOLUTION NORMALE DE SEL MARIN PAR LES VOLUMES.

Si la mesure au volume n'a pas tous les avantages de la méthode précédente, elle est, sans contredit, plus rapide et d'une application plus facile, quand on a des essais nombreux à faire. Aussi, ce procédé est-il généralement employé dans les hôtels des monnaies.

La dissolution normale de sel marin est préparée de manière que 100 centimètres cubes correspondent à 1 gramme d'argent.

On mesure facilement au moyen d'une pipette *np* (fig. 128) 100 centimètres cubes. La pipette, adoptée par Gay-Lussac, est jaugée de manière qu'elle laisse écouler

d'un jet continu 100 grammes d'eau à 15 degrés. On remplit ce petit instrument par aspiration en prenant toutes les précautions que nous avons indiquées déjà. On peut encore le remplir comme une bouteille, ainsi qu'on le voit dans l'appareil (fig. 129).

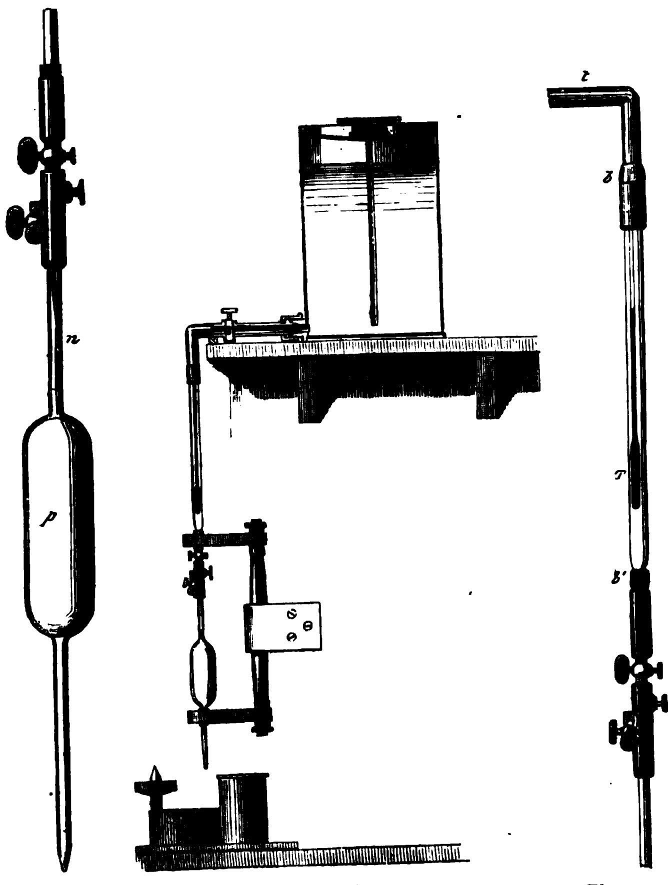


Fig. 128. Fig. 129. Fig. 130.

Gay-Lussac a proposé de prendre la température de la dissolution normale, en plaçant un thermomètre T dans un tube de verre *tbb'* (fig. 130) que traverse la dissolution pour

arriver à la pipette. Ce thermomètre, dont l'échelle est gravée sur le tube même, est suspendu au moyen d'un liége échancré. Le tube communique par sa partie supérieure avec le réservoir de la dissolution de sel marin et par son extrémité inférieure avec la douille du robinet de la pipette.

La dissolution normale de sel marin est généralement conservée dans les laboratoires, où l'on fait beaucoup d'essais d'alliages d'argent, dans des vases cylindriques en cuivre, de la capacité d'environ 110 litres (fig. 129), enduits intérieurement de mastic de fontainier mêlé avec le tiers de son poids de cire jaune, afin que la dissolution de sel marin n'attaque pas le cuivre et ne s'affaiblisse pas. A la base de ces cylindres est soudée une douille à laquelle s'adapte un tube à robinet par lequel la liqueur titrée arrive dans la pipette de 100 centimètres cubes, dont il a déjà été question.

On prépare la dissolution normale de sel marin mesurée au volume. Comme celle qui est déterminée au poids, on étend une dissolution concentrée de sel marin d'une quantité suffisante d'eau pour que 100 centimètres cubes de cette liqueur précipitent 1 gramme d'argent, en supposant que le sel marin soit pur.

Pour vérifier le titre de la dissolution normale, on dissout dans un flacon 1 gramme d'argent avec 8 à 10 grammes d'acide azotique, et l'on y verse une pipette de 100 centimètres cubes de dissolution normale que l'on agite vivement. On y fait couler ensuite 2 centimètres cubes de dissolution décime et l'on continue à faire des additions successives jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. Nous avons dit qu'on ne doit pas compter les trois derniers millièmes employés. Supposons qu'on ait ajouté 12 centimètres cubes utiles de dissolution décime, on en conclura

qu'il faut 1012 de dissolution normale, au lieu de 1000, pour précipiter 1 gramme d'argent. On trouvera par le calcul la quantité de dissolution concentrée qu'il faut ajouter pour rendre la liqueur titrée plus forte. On fait avec 1 nouveau gramme d'argent un second essai qui donne une approximation très grande, et par un troisième on obtient le titre normal.

ARTICLE III. — ESSAI D'UN ALLIAGE DE CUIVRE ET D'ARGENT.

La première condition à remplir dans l'essai des alliages d'argent, c'est de prendre une quantité d'alliage contenant approximativement 1 gramme d'argent, puisque 100 centimètres cubes de dissolution normale correspondent à 1 gramme d'argent. Le titre d'un alliage présenté à l'essai est presque toujours connu approximativement. Lorsqu'on ne le connaît pas, Gay-Lussac recommande de le déterminer d'une manière approximative, soit par la coupellation, soit par les liqueurs salées titrées.

Supposons qu'on ait à essayer un lingot d'argent au titre approximatif de 995 à 1000 millièmes. On en dissout 1 gramme avec 8 à 10 grammes d'acide azotique dans un flacon bouché à l'émeri et l'on y fait couler 100 centimètres cubes de liqueur titrée. On y verse 1 centimètre cube de dissolution décime d'azotate d'argent et, s'il se forme un précipité, on en ajoute un second, un troisième, etc., jusqu'à ce que la liqueur ne se trouble plus. S'il a fallu, par exemple, 3 centimètres cubes et demi utiles pour détruire l'excès de sel marin, il est évident que le titre du lingot d'argent est de 996 $\frac{1}{2}$ millièmes.

Si l'on avait à apprécier le titre exact d'un autre lingot au titre présumé de 900 millièmes, on chercherait dans la table des titres dressée par Gay-Lussac, le poids d'alliage qu'il faudrait prendre, et l'on trouverait 1111 milligram-

mes. On arriverait au même résultat par la proportion suivante :

$$900 : 1000 :: 1000 : x \ldots x = 1^{gr},111.$$

On ferait donc dissoudre $1^{gr},111$ d'alliage dans l'acide azotique, on y ajouterait une burette de dissolution normale, puis un centimètre cube de dissolution décime de sel marin. Si celle-ci ne trouble pas la liqueur, on le détruit par un volume égal de dissolution décime d'argent. Supposons que le troisième centimètre cube d'azotate d'argent ne donne pas de précipité, on ne comptera qu'un milligramme et demi.

Lorsque l'on veut déterminer le titre de la monnaie d'argent de France, qui est de 900 millièmes, on admet qu'elle est à la limite inférieure, c'est-à-dire au titre de $\frac{897}{1000}$. Pour savoir quel est le poids de l'alliage que l'on doit prendre, on établit la proportion :

$$897 : 1000 :: 1000 : x \ldots x = 1^{gr},115.$$

On trouve donc $1^{gr},115$ qu'il faut peser et dissoudre dans l'acide azotique. On y ajoute la dissolution normale de sel marin, et puis un millième de dissolution décime salée. Si la monnaie est au-dessus de 897, il se forme un précipité, et le nombre de centimètres cubes de cette dernière liqueur donne exactement le titre de la monnaie. Si l'on a ajouté, par exemple, 2 centimètres cubes et demi de dissolution décime de sel marin, $1^{gr},115$ d'alliage soumis à l'analyse contiennent 1 gramme et 25 milligrammes d'argent pur, puisque 1 centimètre cube de liqueur décime de chlorure de sodium correspond à 1 milligramme d'argent. On aura le titre de l'alliage par la proportion :

$$1,115 : 1,0025 :: 1000 : x \ldots x = 899.$$

Si l'on voulait avoir le titre à $\frac{1}{4}$ de millième, il faudrait

d'abord ajouter 2 centimètres cubes d'azotate d'argent pour détruire le sel marin en excès et puis verser des $\frac{1}{2}$ millièmes de sel marin.

Si l'alliage précipité d'abord par 100 centimètres cubes de liqueur normale ne produit pas de nuage avec 1 millième de solution décime de sel marin, on y verse 1 millième de liqueur décime d'argent pour détruire le sel marin. On introduit ensuite successivement dans la liqueur claire un, deux, trois, etc., millièmes de solution décime d'argent jusqu'à ce qu'elle ne se trouble plus. Supposons qu'on ait fait couler 4 centimètres cubes de liqueur décime, on en comptera 2 et demi, qui correspondent à 25 milligrammes d'argent. Il faudra donc soustraire ce chiffre de 1000. 1000 — 0,0025 = 0,9975. On aura le titre de l'alliage par la proportion :

$$1,115 : 0,9975 :: 1000 : x \ldots x = 0,995$$

Les monnaies d'argent de France sont au titre de $\frac{900}{1000}$. La loi accorde une tolérance de $\frac{3}{1000}$ au-dessus et de $\frac{3}{1000}$ au-dessous de ce titre légal. Par conséquent la limite inférieure est de 897 et la limite supérieure de 903. Les médailles sont au titre de $\frac{950}{1000}$.

Les travaux d'orfévrerie d'argent sont à deux titres différents : ainsi l'argenterie et la vaisselle sont au titre de $\frac{950}{1000}$ avec une tolérance de $\frac{5}{1000}$. Le second titre de l'argenterie est de $\frac{800}{1000}$ avec une tolérance de $\frac{5}{1000}$ également.

En partant des limites inférieures, on prend 1058,20 pour le premier titre, et 1257,86 pour le second, et après les avoir dissous dans l'acide azotique et mêlés avec la liqueur normale de sel marin, ils donnent un précipité par l'addition d'un centimètre cube de liqueur décime de sel marin, s'ils sont au-dessus de la limite inférieure du titre. Si, au contraire, ils sont au-dessous, on ne remarquera pas

de trouble. On reconnaîtra, du reste, le titre exact par le procédé ordinaire.

Lorsqu'un alliage contient 5 à 6 fois plus d'argent et de cuivre que d'or, le dosage de l'argent peut s'exécuter facilement par la méthode de Gay-Lussac. On fait dissoudre dans un ballon bouché à l'émeri, de la capacité de 200 grammes (fig. 139), un poids connu d'alliage, contenant approximativement 1 gramme d'argent pur avec 30 grammes d'acide azotique, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. L'opération est terminée par le procédé ordinaire.

Fig. 136.

Pour séparer l'or du chlorure d'argent, on ajoute un excès d'ammoniaque; celui-ci se dissout, tandis que l'or se précipite. On le laisse déposer, on décante et on le lave avec de l'eau ammoniacale. Si l'alliage contenait plus de $\frac{1}{6}$ d'or, on y ajouterait un poids connu d'argent, mais il faudrait fondre cet alliage. S'il renfermait de l'étain, on ne pourrait séparer ce métal que par la coupellation, ou par le procédé proposé par M. Levol.

Lorsque la température de la dissolution normale est constante, les essais n'ont besoin d'aucune correction, mais si la température n'est pas la même, il est évident que le titre de la liqueur normale doit changer. Ainsi, si le titre de la dissolution du sel marin a été déterminé à 15 degrés, elle sera trop faible au-dessus de cette température et trop concentrée, au contraire, au-dessous. Gay-Lussac a déterminé la correction qu'il est nécessaire de faire pour une variation quelconque de température. Ainsi il a élevé successivement la température de la dissolution de sel marin de 0 à 5, 10, 15, 20, 25 et 30 degrés, et il a pris le poids moyen de 100 centimètres cubes de liqueur, puis il a interpolé graphiquement le poids moyen d'une pipette cor-

respondant à chaque degré de température. Ces poids sont inscrits dans la seconde colonne de la table suivante dressée par Gay-Lussac, et permettent de faire la correction pour une température quelconque, entre 0 et 30 degrés.

Supposons que la dissolution normale soit à la température de 20 degrés, au moment de s'en servir, et qu'elle ait été titrée à 15 degrés. On trouve dans la deuxième colonne que le poids d'une mesure de dissolution normale à 15 degrés est de 100,099, et à 20 degrés de 100,039. On a donc pris, à 20 degrés, 0°,060 de dissolution de moins qu'à 15 degrés, et il faut ajouter cette quantité à la mesure normale. Si la température était au-dessous de 15 degrés, la quantité serait trop forte, et il faudrait retrancher la différence. Ces différences sont inscrites dans la cinquième colonne de la table et sont exprimées en millièmes avec le signe + ou —, selon qu'elles doivent être ajoutées ou retranchées. Elles se trouvent sur la même ligne horizontale que les températures auxquelles elles se rapportent. Les autres colonnes 5, 10, 20, 25, 30 degrés ont été calculées de la même manière.

§ 1. Tables de correction pour les variations de température de la dissolution normale de sel marin, par Gay-Lussac.

Température.	Poids.	5°	10°	15°	20°	25°	30°
	gram.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.	mill.
4	100,109	0,0	— 0,1	+ 0,1	+ 0,7	+ 1,7	+ 2,7
5	100,113	0,0	— 0,1	+ 0,1	+ 0,7	+ 1,7	+ 2,8
6	100,115	0,0	0,0	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,7	+ 2,8
7	100,118	+ 0,1	0,0	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,7	+ 2,8
8	100,120	+ 0,1	0,0	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,8	+ 2,8
9	100,120	+ 0,1	0,0	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,8	+ 2,8
10	100,118	+ 0,1	0,0	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,7	+ 2,8
11	100,116	0,0	0,0	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,7	+ 2,8
12	100,114	0,0	0,0	+ 0,2	+ 0,8	+ 1,7	+ 2,8
13	100,110	0,0	— 0,1	+ 0,1	+ 0,7	+ 1,7	+ 2,7
14	100,106	— 0,1	— 0,1	+ 0,1	+ 0,7	+ 1,6	+ 2,7
15	100,099	— 0,1	— 0,2	0,0	+ 0,6	+ 1,6	+ 2,6
16	100,090	— 0,2	— 0,3	— 0,1	+ 0,5	+ 1,5	+ 2,5
17	100,078	— 0,4	— 0,4	— 0,2	+ 0,4	+ 1,3	+ 2,4
18	100,065	— 0,5	— 0,5	— 0,3	+ 0,3	+ 1,2	+ 2,3
19	100,053	— 0,6	— 0,7	— 0,5	+ 0,1	+ 1,1	+ 2,2
20	100,039	— 0,7	— 0,8	— 0,6	0,0	+ 1,0	+ 2,0
21	100,021	— 0,9	— 1,0	— 0,8	— 0,2	+ 0,8	+ 1,9
22	100,001	— 1,1	— 1,2	— 1,0	— 0,4	+ 0,6	+ 1,7
23	99,983	— 1,3	— 1,4	— 1,2	— 0,6	+ 0,4	+ 1,5
24	99,964	— 1,5	— 1,5	— 1,4	— 0,8	+ 0,2	+ 1,3
25	99,944	— 1,7	— 1,7	— 1,6	— 1,0	0,0	+ 1,1
26	99,924	— 1,9	— 1,9	— 1,8	— 1,2	— 0,2	+ 0,9
27	99,902	— 2,1	— 2,2	— 2,0	— 1,4	— 0,4	+ 0,7
28	99,879	— 2,3	— 2,4	— 2,2	— 1,6	— 0,7	+ 0,4
29	99,858	— 2,6	— 2,6	— 2,4	— 1,8	— 0,9	+ 0.2
30	99,836	— 2,8	— 2,8	— 2,6	— 2,0	— 1,1	0,0

§ 2. Tables servant à déterminer le titre d'un alliage d'argent.

Pour éviter les calculs dans les opérations journalières des hôtels des monnaies, Gay-Lussac a imaginé des tables qui, lorsque l'essai est terminé, donnent immédiatement le titre correspondant au poids de chaque alliage. Les tables de Gay-Lussac s'étendent de 1000 à $\frac{500}{1000}$; nous nous bornerons à inscrire ici tous les résultats obtenus par cet illustre chimiste depuis 1000 jusqu'à $\frac{796.8}{1000}$, puisque les

monnaies d'argent et les travaux d'orfévrerie sont aux titres de 900, 950 et 800 millièmes.

Dans la table intitulée *Sel marin*, la première colonne renferme le poids de l'alliage, et la deuxième, le titre correspondant. Lorsque l'alliage contient plus de 1000 milligrammes d'argent pur, on trouve dans les colonnes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 et 10, 1, 2, 3, etc. milligrammes d'argent de plus qu'il n'était supposé en contenir.

Une autre table, intitulée *Azotate d'argent*, semblable à la précédente, indique le titre de l'alliage, lorsque sous le poids inscrit dans la première colonne, il contient 1, 2, 3, 4, 5, etc. milligrammes d'argent de moins qu'on ne le présumait. Prenons comme exemple l'alliage monétaire dont le poids est 1110 et qui a pour titre 909,0. Si sous le poids de 1110, il contient 5 d'argent de plus, son titre sera 905,4 et se trouvera, dans la table pour le sel marin, à l'intersection de la colonne 5 et de la ligne horizontale 1110. S'il contient 5 d'argent de moins, son titre sera 896,4. On le trouvera, dans la table pour le nitrate d'argent, à l'intersection de la colonne 5 et de la ligne horizontale 1110.

Tables servant à déterminer le titre d'un alliage d'argent quelconque, en prenant des poids de cet alliage qui contiendraient toujours approximativement la même quantité d'argent pur, par Gay-Lussac.

AZOTATE D'ARGENT.

Poids de la prise d'essai en milligr.	TITRES.										
	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1000	1000,0	999,0	998,0	997,0	996,0	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0
1005	995,0	994,0	993,0	992,0	991,0	990,0	989,0	988,1	987,1	986,1	985,1
1010	990,1	989,1	988,1	987,1	986,1	985,1	984,2	983,2	982,2	981,2	980,2
1015	985,2	984,2	983,2	982,3	981,3	980,3	979,3	978,3	977,3	976,4	975,4
1020	980,4	979,4	978,4	977,4	976,5	975,5	974,5	973,5	972,5	971,6	970,6
1025	975,6	974,6	973,7	972,7	971,7	970,7	969,8	968,8	967,8	966,8	965,8
1030	970,9	969,9	968,9	968,0	967,0	966,0	965,0	964,1	963,1	962,1	961,2
1035	966,2	965,2	964,2	963,3	962,3	961,3	960,4	959,4	958,4	957,5	956,5
1040	961,5	960,6	959,6	958,6	957,7	956,7	955,8	954,8	953,8	952,9	951,9
1045	956,9	956,0	955,0	954,1	953,1	952,1	951,2	950,2	949,3	948,3	947,4
1050	952,4	951,4	950,5	949,5	948,6	947,6	946,7	945,7	944,8	943,8	942,9
1055	947,9	946,9	946,0	945,0	944,1	943,1	942,2	941,2	940,3	939,3	938,4
1060	943,4	942,4	941,5	940,6	939,6	938,7	937,7	936,8	935,8	934,9	934,0
1065	939,0	938,0	937,1	936,1	935,2	934,3	933,3	932,4	931,4	930,5	929,6
1070	934,6	933,6	932,7	931,8	930,8	929,9	929,0	928,0	927,1	926,2	925,2
1075	930,2	929,3	928,4	927,4	926,5	925,6	924,7	923,7	922,8	921,9	920,9
1080	925,9	925,0	924,1	923,1	922,2	921,3	920,4	919,4	918,5	917,6	916,7
1085	921,7	920,7	919,8	918,9	918,0	917,0	916,1	915,2	914,3	913,4	912,4
1090	917,4	916,5	915,6	914,7	913,8	912,8	911,9	911,0	910,1	909,2	908,3
1095	913,2	912,3	911,4	910,5	909,6	908,7	907,8	906,8	905,9	905,0	904,1
1100	909,1	908,2	907,3	906,4	905,4	904,5	903,6	902,7	901,8	900,9	900,0
1105	905,0	904,1	903,2	902,3	901,4	900,4	899,5	898,6	897,7	896,8	895,9
1110	900,9	900,0	899,1	898,2	897,3	896,4	895,5	894,6	893,7	892,8	891,9
1115	896,9	896,0	895,1	894,2	893,3	892,4	891,5	890,6	889,7	888,8	887,9
1120	892,9	892,0	891,1	890,2	889,3	888,4	887,5	886,6	885,7	884,8	883,9
1125	888,9	888,0	887,1	886,2	885,3	884,4	883,6	882,7	881,8	880,9	880,0
1130	885,0	884,1	883,2	882,3	881,4	880,5	879,6	878,8	877,9	877,0	876,1
1135	881,1	880,2	879,3	878,4	877,5	876,7	875,8	874,9	874,0	873,1	872,3
1140	877,2	876,3	875,4	874,6	873,7	872,8	871,9	871,0	870,2	869,3	868,4
1145	873,4	872,5	871,6	870,7	869,9	869,0	868,1	867,2	866,4	865,5	864,6
1150	869,6	868,7	867,8	867,0	866,1	865,2	864,3	863,5	862,6	861,7	860,9
1155	865,8	864,9	864,1	863,2	862,3	861,5	860,6	859,7	858,9	858,0	857,1
1160	862,1	861,2	860,3	859,5	858,6	857,8	856,9	856,0	855,2	854,3	853,4
1165	858,4	857,5	856,6	855,8	854,9	854,1	853,2	852,4	851,5	850,6	849,8
1170	854,7	853,8	853,0	852,1	851,3	850,4	849,6	848,7	847,9	847,0	846,1
1175	851,1	850,2	849,4	848,5	847,7	846,8	846,0	845,1	844,3	843,4	842,5
1180	847,5	846,6	845,8	844,9	844,1	843,2	842,4	841,5	840,7	839,8	839,0
1185	843,9	843,0	842,2	841,3	840,5	839,7	838,8	838,0	837,1	836,3	835,4
1190	840,3	839,5	838,7	837,8	837,0	836,1	835,3	834,5	833,6	832,8	831,9
1195	836,8	836,0	835,1	834,3	833,5	832,6	831,8	831,0	830,1	829,3	828,4
1200	833,3	832,5	831,7	830,8	830,0	829,2	828,3	827,5	826,7	825,8	825,0
1205	829,9	829,0	828,2	827,4	826,6	825,7	824,9	824,1	823,2	822,4	821,6
1210	826,4	825,6	824,8	824,0	823,1	822,3	821,5	820,7	819,8	819,0	818,2
1215	823,0	822,2	821,4	820,6	819,7	818,9	818,1	817,3	816,5	815,6	814,8
1220	819,7	818,8	818,0	817,2	816,4	815,6	814,7	813,9	813,1	812,3	811,5
1225	816,3	815,5	814,7	813,9	813,1	812,2	811,4	810,6	809,8	809,0	808,2
1230	813,0	812,2	811,4	810,6	809,8	808,9	808,1	807,3	806,5	805,7	804,9
1235	809,7	808,9	808,1	807,3	806,5	805,7	804,9	804,0	803,2	802,4	801,6
1240	806,5	805,6	804,8	804,0	803,2	802,4	801,6	800,8	800,0	799,2	798,4
1245	803,2	802,4	801,6	800,8	800,0	799,2	798,4	797,6	796,8	796,0	795,2
1250	800,0	799,2	798,4	797,6	796,8	796,0	795,2	794,4	793,6	792,8	792,0
1255	796,8	796,0	795,2	794,6	793,6	792,8	792,0	791,2	790,4	789,6	788,8

SEL MARIN.

Poids de la prise d'essai en milligr.	TITRES.										
	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1000	1000,0	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
1005	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0	»	»	»	»	»
1010	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,0	996,0	997,0	998,0	999,0	1000,0
1015	985,2	986,2	987,2	988,2	989,2	990,1	991,1	992,1	993,1	994,1	995,1
1020	980,4	981,4	982,4	983,3	984,3	985,3	986,3	987,2	988,2	989,2	990,2
1025	975,6	976,6	977,6	978,5	979,5	980,5	981,5	982,4	983,4	984,4	985,4
1030	970,9	971,8	972,8	973,8	974,8	975,7	976,7	977,7	978,6	979,6	980,6
1035	966,2	967,1	968,1	969,1	970,0	971,0	972,0	972,9	973,9	974,9	975,8
1040	961,5	962,5	963,5	964,4	965,4	966,3	967,3	968,3	969,2	970,2	971,1
1045	956,9	957,9	958,8	959,8	960,8	961,7	962,7	963,6	964,6	965,5	966,5
1050	952,4	953,3	954,3	955,2	956,2	957,1	958,1	959,0	960,0	960,9	961,9
1055	947,9	948,8	949,8	950,7	951,7	952,6	953,5	954,5	955,4	956,4	957,3
1060	943,4	944,3	945,3	946,2	947,2	948,1	949,1	950,0	950,9	951,9	952,8
1065	939,0	939,9	940,8	941,8	942,7	943,7	944,6	945,5	946,5	947,4	948,4
1070	934,6	935,5	936,4	937,4	938,3	939,3	940,2	941,1	942,1	943,0	943,9
1075	930,2	931,2	932,1	933,0	933,9	934,9	935,8	936,7	937,7	938,6	939,5
1080	925,9	926,8	927,8	928,7	929,6	930,6	931,5	932,4	933,3	934,3	935,2
1085	921,7	922,6	923,5	924,4	925,3	926,3	927,2	928,1	929,0	930,0	930,9
1090	917,4	918,3	919,3	920,2	921,1	922,0	922,9	923,8	924,8	925,7	926,6
1095	913,2	914,2	915,1	916,0	917,0	917,8	918,7	919,6	920,5	921,5	922,4
1100	909,1	910,0	910,9	911,8	912,7	913,6	914,5	915,4	916,4	917,3	918,2
1105	905,0	905,9	906,8	907,7	908,6	909,5	910,4	911,3	912,2	913,1	914,0
1110	900,9	901,8	902,7	903,6	904,5	905,4	906,3	907,2	908,1	909,0	909,9
1115	896,9	897,8	898,6	899,5	900,4	901,3	902,2	903,1	904,0	904,9	905,8
1120	892,9	893,7	894,6	895,5	896,4	897,3	898,2	899,1	900,0	900,9	901,8
1125	888,9	889,8	890,7	891,6	892,4	893,3	894,2	895,1	896,0	896,9	897,8
1130	885,0	885,8	886,7	887,6	888,5	889,4	890,3	891,1	892,0	892,9	893,8
1135	881,1	881,9	882,8	883,7	884,6	885,5	886,3	887,2	888,1	889,0	889,9
1140	877,2	878,1	878,9	879,8	880,7	881,6	882,5	883,3	884,2	885,1	886,0
1145	873,4	874,2	875,1	876,0	876,9	877,7	878,6	879,5	880,3	881,2	882,1
1150	869,6	870,4	871,3	872,2	873,0	873,9	874,8	875,7	876,5	877,4	878,3
1155	865,8	866,7	867,5	868,4	869,3	870,1	871,0	871,9	872,7	873,6	874,5
1160	862,1	862,9	863,8	864,7	865,5	866,4	867,2	868,1	869,0	869,8	870,7
1165	858,4	859,2	860,1	860,9	861,8	862,7	863,5	864,4	865,2	866,1	866,9
1170	854,7	855,6	856,4	857,3	858,1	859,0	859,8	860,7	861,5	862,4	863,2
1175	851,1	851,9	852,8	853,6	854,5	855,3	856,2	857,0	857,9	858,7	859,6
1180	847,5	848,3	849,2	850,0	850,8	851,7	852,5	853,4	854,2	855,1	855,9
1185	843,9	844,7	845,6	846,4	847,3	848,1	848,9	849,8	850,6	851,5	852,3
1190	840,3	841,2	842,0	842,9	843,7	844,5	845,4	846,2	847,1	847,9	848,7
1195	836,8	837,7	838,5	839,3	840,2	841,0	841,8	842,7	843,5	844,3	845,2
1200	833,3	834,2	835,0	835,8	836,7	837,5	838,3	839,2	840,0	840,8	841,7
1205	829,9	830,7	831,5	832,4	833,2	834,0	834,8	835,7	836,5	837,3	838,2
1210	826,4	827,3	828,1	828,9	829,7	830,6	831,4	832,2	833,1	833,9	834,7
1215	823,0	823,9	824,7	825,5	826,3	827,2	828,0	828,8	829,6	830,4	831,3
1220	819,7	820,5	821,3	822,1	822,9	823,8	824,6	825,4	826,2	827,0	827,9
1225	816,3	817,1	818,0	818,8	819,6	820,4	821,2	822,0	822,9	823,7	824,5
1230	813,0	813,8	814,6	815,4	816,3	817,1	817,9	818,7	819,5	820,3	821,1
1235	809,7	810,5	811,3	812,1	813,0	813,8	814,6	815,4	816,2	817,0	817,8
1240	806,5	807,3	808,1	808,9	809,7	810,5	811,3	812,1	812,9	813,7	814,5
1245	803,2	804,0	804,8	805,6	806,4	807,2	808,0	808,8	809,6	810,4	811,2
1250	800,0	800,8	801,6	802,4	803,2	804,0	804,8	805,6	806,4	807,2	808,0
1255	796,8	797,6	798,4	799,2	800,0	800,8	801,6	802,4	803,2	804,0	804,8

ARTICLE IV. — PROCÉDÉS DE MM. JORDAN ET LEVOL.

M. Jordan, directeur des monnaies dans la Hesse-Électorale, a publié un procédé pour l'essai de l'argent par la voie humide, qui diffère de la méthode suivie par Gay-Lussac, en ce qu'il indique directement le titre d'un alliage par la comparaison du volume de dissolution saline nécessaire pour le précipiter entièrement, avec celui qu'exige la précipitation d'un marc tout entier. M. Jordan élève l'eau sâlée à une température qui doit être constante dans tous les essais. Le tube de verre que remplit cette eau communique avec un autre tube en métal, dans lequel il peut se mouvoir par un mécanisme analogue à celui de l'oculaire d'un télescope et qui rentre dans un troisième tube servant de pied ; ce deuxième tube porte une échelle divisée en millimètres et en dixièmes de millimètre. Un microscope muni d'un cheveu permet d'observer exactement le niveau de la liqueur titrée. Le tube porte un robinet à la partie inférieure.

Lorsque le liquide coïncide avec le cheveu du microscope, on laisse couler goutte à goutte l'eau salée dans le flacon qui contient la dissolution d'argent jusqu'à ce que celle-ci ne soit plus troublée. On obtient ainsi le degré de l'échelle qui indique la quantité de liqueur nécessaire pour précipiter un poids connu d'argent.

M. Jordan prétend qu'en suivant la méthode de Gay-Lussac il est difficile d'éviter une sursaturation et qu'il faut par conséquent opérer chaque fois avec des solutions décimes de sel marin et d'argent. Le procédé de M. Jordan n'est pas employé en France.

Jusqu'à présent l'exactitude du procédé de Gay-Lussac n'a paru se démentir que dans trois circonstances particulières, heureusement très rares, et qui consistent dans la

présence du soufre, du mercure ou de l'étain dans l'argent soumis à l'essai. Gay-Lussac lui-même a remarqué que le sulfure d'argent n'est pas facilement attaqué par l'acide azotique, et que, par conséquent, si l'argent soumis à l'essai contient quelques millièmes de sulfure d'argent, celui-ci est imparfaitement dissous et le titre de l'argent est estimé trop bas. Lorsque le sulfure d'argent n'est pas entièrement dissous dans la liqueur acide, on observe une poudre noire, pesante, qui se distingue de l'or par une apparence moins floconneuse. Ce dépôt se dissout dans une proportion plus considérable d'acide azotique, mais il est préférable d'ajouter à la dissolution d'argent quelques centimètres cubes d'acide sulfurique, et on fait bouillir pendant quelques instants. Si l'acide sulfurique n'était pas exempt d'acide chlorhydrique, il faudrait le faire bouillir ou le distiller, en rejetant les premières portions.

Pour enlever au procédé de Gay-Lussac les inconvénients qui se rattachent à la présence du mercure dans l'argent à essayer, M. Levol a proposé de dissoudre comme à l'ordinaire, la prise d'essai dans l'acide azotique et de sursaturer la dissolution à l'aide de 25 centimètres cubes d'ammoniaque. On ajoute la liqueur normale, puis on verse un excès d'acide azotique pour saturer l'ammoniaque. L'opération se fait ensuite par le procédé ordinaire.

M. Levol a pu, à l'aide de cette légère modification, titrer exactement par la voie humide de l'argent qui contenait $\frac{1}{10}$ de mercure, quantité bien plus élevée que celle qui pourrait se trouver dans les lingots du commerce. Les liqueurs deviennent suffisamment claires et le précipité se colore à la lumière, comme en l'absence du mercure.

On emploie l'acide acétique concentré, mais il n'est pas nécessaire qu'il soit monohydraté, et, pour éviter une réaction trop vive, on étend l'ammoniaque de son volume

d'eau. Ces deux réactifs doivent être purs et particulièrement exempts de chlorures.

Par le procédé de M. Levol, le mercure est rendu entièrement inactif dans l'essai. Le titre obtenu est exact, parce qu'il est devenu indépendant du mercure qui reste en entier en dissolution dans la liqueur. M. Levol suppose que l'ammoniaque produit avec le bioxyde de mercure de l'azotate de bioxyde de mercure et d'ammoniaque, qui résiste à l'action du chlore du chlorure de sodium, en sorte que l'essai ne serait plus affecté d'erreur par la présence du mercure. Quant à l'acide acétique, il ne paraît intervenir autrement que pour saturer l'ammoniaque.

Gay-Lussac, qui a constaté l'exactitude du procédé de M. Levol, l'a simplifié en ajoutant à la dissolution acide d'argent l'ammoniaque et l'acide acétique réunis ensemble, mais en quantité suffisante pour saturer tout l'acide azotique libre ou combiné. Dans une expérience, Gay-Lussac ajouta 10 grammes d'acétate d'ammoniaque avec un peu d'eau à l'argent dissous dans 5 centimètres cubes d'acide azotique ; il se forma un abondant précipité d'acétate d'argent, sur lequel on versa une mesure de dissolution normale de sel marin. On retrouva, après avoir terminé l'essai, 100 millièmes de mercure qu'on avait ajoutés.

Si on remplace l'acétate d'ammoniaque par l'acétate de soude, on trouve aussi très exactement le titre de l'argent, le chlorure d'argent bleuit à la lumière, et on reconnaît sans peine le mercure dans la liqueur qui surnage. La théorie de M. Levol n'est donc point exacte, puisqu'on peut remplacer l'ammoniaque par la soude et que l'acide azotique peut être également remplacé par l'acide sulfurique.

Il résulte des observations de Gay-Lussac qu'on ne doit pas laisser d'acide minéral libre dans la dissolution d'ar-

gent, et qu'il doit être entièrement saturé par l'acétate de soude.

On rencontre assez fréquemment dans le commerce des matières d'argent aurifères contenant de l'étain, et qui produisent du pourpre de Cassius lorsqu'on les traite par l'acide azotique. Cette substance, de couleur foncée, se dépose lentement et l'agitation ne la rassemble pas au fond du vase avec le chlorure d'argent, de sorte qu'il devient impossible, à moins de filtrer, d'employer les liqueurs décimes.

M. Levol apporte dans ce cas une légère modification au procédé de Gay-Lussac. Elle consiste à supprimer l'emploi de l'acide azotique et à le remplacer par l'acide sulfurique concentré. Pour un essai, on emploie 25 grammes de cet acide, on fait bouillir pendant quelques minutes, on laisse refroidir et on opère ensuite comme à l'ordinaire. Les liqueurs deviennent claires. L'essai se fait rapidement et avec exactitude.

Jusqu'à présent aucun métal, excepté le mercure et l'étain, ne trouble le titre de l'argent. Gay-Lussac a essayé un grand nombre de métaux, tels que le fer, le zinc, le cuivre, le plomb, le nickel, le cobalt, le bismuth, etc., et il a toujours obtenu le titre exact de l'argent.

CHAPITRE XXIII.

OR.

Les monnaies d'or sont, en France, au titre de $\frac{900}{1000}$. La loi accorde une tolérance de 2 millièmes, de sorte que ce titre est compris entre 898 et 902 millièmes. Le titre des médailles d'or est de $\frac{916}{1000}$ avec une tolérance de 2 millièmes au-dessus et au-dessous de ce titre.

Les alliages pour les ouvrages de bijouterie contiennent le plus souvent $\frac{750}{1000}$; la tolérance est de 3 millièmes. Il existe pour les bijoux d'or deux autres titres qui sont à 840 et à 920 millièmes.

On détermine approximativement le titre de l'or avec la pierre de touche qui a le grand avantage de ne pas altérer les pièces dont on veut connaître le titre. L'analyse des alliages d'or par la coupellation est beaucoup plus exacte que le précédent, et c'est ce procédé que l'on emploie pour l'essai des monnaies.

La coupellation repose sur la propriété que possède l'or de ne pas s'altérer au contact de l'air aux températures les plus élevées, tandis que le cuivre s'oxyde facilement. Pour analyser un alliage d'or et de cuivre, on le chauffe à une température modérée dans une coupelle avec 3 parties d'argent pour 1 partie d'or et une quantité variable de plomb. Le cuivre et le plomb s'oxydent et sont absorbés par la coupelle ; le bouton d'or et d'argent est traité par l'acide azotique qui dissout ce dernier et les métaux étrangers sans attaquer l'or.

Quelques chimistes ont proposé de doser ce métal par la voie humide ; cette méthode présente dans certains cs une application utile. Ainsi, M. Henry détermine la quantité d'or fixée sur un objet doré, celle d'un alliage d'or ou d'un bain aurifère, au moyen d'une liqueur titrée.

Ce procédé est fondé sur les recherches de M. Barral relatives à la précipitation de l'or à l'état métallique. On sait que la dorure par immersion consiste à précipiter l'or de ses dissolutions par d'autres métaux plus oxydables. Dans le procédé de M. Elkington, on prépare le bain en dissolvant l'or dans l'eau régale et en évaporant la dissolution de manière à chasser la plus grande partie de l'acide en excès ; on y ajoute ensuite 60 parties de bicarbonate de potasse pour 1 partie d'or, on fait bouillir pendant deux heures et

on y plonge les bijoux. L'or se dépose sur le cuivre et celui-ci se dissout dans la liqueur qui prend alors une teinte bleue. Le trichlorure d'or, Cl^3Au^2, en présence du sesquicarbonate de potasse et du cuivre, se transforme en protochlorure d'or, $ClAu^2$, puis se trouve décomposé peu à peu de manière que l'or se dépose sur le cuivre, tandis que celui-ci se combine avec le chlore pour produire du protochlorure ou du bichlorure de cuivre. Lorsque le protochlorure d'or est l'agent de la dorure, il se forme du protochlorure de cuivre ; en effet,

$$Au^2Cl + 2Cu = Cu^2Cl + Au^2.$$

La potasse enlève une partie du chlore et forme du chlorure de potassium, de l'hypochlorite et du chlorate de potasse, tandis que l'acide carbonique se dégage.

Si l'on admet la formation du bichlorure de cuivre, ce qui est probable, puisque la liqueur est bleue, la formule suivante explique cette réaction :

$$2Au^2Cl^3 + 2KO + 4Cu = 4CuCl + ClK + ClOKO + 2Au^2.$$

Mais il se forme bientôt du chlorate de potasse et l'on a :

$$3Au^2Cl^3 + 6KO + 6Cu = 3Cu^2Cl + 5ClK + ClO^5KO + 3Au^2.$$

Quelle que soit la théorie que l'on adopte pour expliquer les phénomènes de la dorure par le procédé de M. Elkington, il ne reste pas moins bien établi par les recherches de M. Barral que, dans la dorure, il se dissout une quantité de cuivre équivalente à celle de l'or précipité. On comprend donc qu'en déterminant exactement la proportion de cuivre on puisse apprécier la quantité d'or.

Voici le procédé employé par M. Henry :

Si l'on veut rechercher l'or sur un objet doré, on le traite à chaud par l'acide azotique pur, après l'avoir pesé, on

ajoute de l'eau distillée et l'on voit bientôt l'or se déposer au fond du vase en petites lamelles brillantes. Quelquefois même la feuille d'or conserve la forme du bijou.

L'or est recueilli avec soin, et, après l'avoir lavé, on le dissout dans l'eau régale ; on évapore la dissolution jusqu'à siccité, et on reprend ensuite par l'eau distillée le résidu qui est formé de trichlorure d'or uni à un peu d'acide. On ajoute à la liqueur cinq ou six fois son poids de bicarbonate de potasse, on chauffe et l'on verse le liquide dans un flacon bouché à l'émeri avec du cuivre divisé pur. On agite plusieurs fois, et, au bout d'une heure, on essaye la solution par le sulfate de protoxyde de fer. Il suffit, pour cela, d'opérer sur quelques gouttes de liqueur, qui ne se trouble plus en noir ou en gris, lorsqu'il ne reste plus d'or en dissolution. Si la précipitation de ce métal n'était pas complète, il faudrait ajouter un peu de cuivre.

On sature ensuite avec soin le liquide avec un léger excès d'acide sulfurique, et l'on dissout ainsi tout le cuivre précipité à l'état de carbonate ; on filtre, on lave et l'on détermine la proportion de cuivre contenue dans la liqueur à l'aide d'une dissolution titrée au quarantième de cyanoferrure de potassium, que l'on verse goutte à goutte au moyen d'une burette. La burette dont M. Henry fait usage est soudée sur un robinet en cristal, de sorte que, vers la fin de l'opération, on peut n'ajouter le réactif que goutte à goute, et laisser reposer, ou mieux encore filtrer.

On lit le nombre de divisions employées pour précipiter tout le cuivre et l'on peut ainsi apprécier la quantité de ce métal.

100 degrés représentent $0^{gr},146$ de cuivre et $0^{gr},360$ d'or. Par conséquent 1 degré correspond à $0^{gr},0036$ d'or et à $0^{gr},00146$ de cuivre.

Bien que le cyanoferrure de potassium soit un réactif

extrêmement sensible, l'emploi d'une dissolution titrée de sulfure de sodium proposée par M. Pelouze nous semble préférable. Le cyanoferrure de cuivre se dépose lentement, et il devient difficile de saisir le moment où tout le cuivre est précipité.

Lorsqu'on doit opérer sur un bain à doser, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique à travers la liqueur saturée, on recueille le précipité, on le lave et on le calcine. Le résidu calciné est repris par l'acide azotique, et le nouveau résidu formé d'or est dissous dans l'eau régale. On termine l'opération comme précédemment.

M. Henry recommande de n'employer que du cuivre exempt d'oxyde, de bien reconnaître qu'il ne reste plus après l'opération d'or en dissolution, de saturer exactement le mélange par l'acide sulfurique, et enfin d'employer des liqueurs récentes.

M. Hempel a mis à profit l'action de l'acide oxalique sur les dissolutions d'or pour déterminer le poids de ce métal. En effet, lorsqu'on met le chlorure d'or en contact avec une dissolution d'acide oxalique à chaud, l'or se réduit lentement à l'état de pureté et sous la forme de petites lamelles jaunes. Dans cette réaction l'hydrogène de l'eau s'unit au chlore et son oxygène forme avec l'acide oxalique de l'acide carbonique.

$$Au^2Cl^3 + 3C^2O^3 + 3HO = 3HCl + 6CO^2 + 2Au.$$

Pour faire cette analyse, on dissout l'or dans l'eau régale et l'on évapore la dissolution jusqu'à siccité. L'argent allié à l'or se sépare sous la forme de chlorure. Quant au cuivre, qui est dissous comme l'or, il ne trouble pas les résultats de l'essai. On introduit la dissolution dans un flacon bouché à l'émeri, et l'on y ajoute un léger excès d'acide oxalique. On abandonne le mélange à lui-même

pendant quarante-huit heures à la température de 25 à 30 degrés ; l'or se dépose et la liqueur se décolore. On évalue ensuite la quantité d'acide oxalique, qui n'a pas été décomposée, à l'aide d'une dissolution titrée de permanganate de potasse, et la différence donne l'acide oxalique et par conséquent la proportion correspondante d'or.

On peut employer avec avantage une dissolution titrée de protochlorure de fer ou de sulfate de protoxyde de fer et d'ammoniaque pour réduire l'or. On y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique, et on laisse le mélange en repos. L'or se dépose sous la forme d'une poudre fine et brune. On peut évaluer son poids par la pesée ou bien en versant une dissolution titrée de permanganate de potasse, qui permettra de calculer la quantité de sel de protoxyde de fer décomposé, et par conséquent celle de l'or réduit. Ce procédé, qui est beaucoup moins long que le précédent est défectueux en ce que le chlorure d'argent reste en partie avec l'or dissous dans l'eau régale, et se trouve également réduit par le sel de fer au minimum.

M. Levol a proposé le protochlorure d'antimoine pour la réduction du chlorure d'or. On dissout l'or du commerce dans l'eau régale contenant un grand excès d'acide chlorhydrique, on filtre pour séparer le chlorure d'argent, et l'on y ajoute le protochlorure d'antimoine additionné d'une quantité suffisante d'acide chlorhydrique, pour que l'eau de la dissolution de chlorure d'or ne le trouble pas. Le calcul des équivalents indique et l'expérience confirme que 177 de protochlorure d'antimoine réduisent 100 d'or de son perchlorure. La réduction est complète au bout de quelques heures, surtout en chauffant légèrement.

CINQUIÈME PARTIE.

MATIÈRES ORGANIQUES.

CHAPITRE XXIV.

ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES MATIÈRES ORGANIQUES.

L'analyse élémentaire des matières organiques a pour objet la détermination du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Le dosage de ces quatre principes se fait par les volumes ou par les poids. Il ne conviendrait pas de séparer ces deux méthodes l'une de l'autre dans une des parties les plus importantes de la chimie analytique; aussi pensons-nous que, pour donner à ce travail la clarté qu'il doit avoir et pour le rendre aussi complet que possible, il est indispensable d'exposer les divers procédés d'analyse élémentaire généralement employés, à quelque méthode qu'ils appartiennent.

Pour reconnaître la nature des matières organiques, on soumettait autrefois ces corps à la distillation sèche, et, d'après les produits pyrogénés qu'on en obtenait, on croyait pouvoir déterminer leur composition.

Au lieu de détruire ainsi les matières organiques, Lavoisier essaya de les brûler, en présence de l'oxygène, de manière à transformer le carbone en acide carbonique et l'hydrogène en eau. Les procédés de Lavoisier ont été singulièrement modifiés depuis une quarantaine d'années; cependant les méthodes que nous employons aujourd'hui reposent sur les mêmes principes scientifiques. En effet, on brûle généralement les substances organiques avec des corps comburants, tels que le chlorate de potasse et l'oxyde

de cuivre, et l'on dose le carbone à l'état d'acide carbonique, l'hydrogène sous forme d'eau et l'azote à l'état d'ammoniaque. L'azote est quelquefois recueilli à l'état de gaz; quant à l'oxygène, il est dosé par différence. Cette dernière particularité rend l'analyse organique défectueuse; en effet, les erreurs commises par l'opérateur, soit dans la dessiccation de la substance à analyser, soit dans les pesées, soit dans la combustion, portent particulièrement sur l'oxygène qui est dosé par voie indirecte.

ARTICLE PREMIER. — PROCÉDÉ DE GAY-LUSSAC ET THENARD.

Nous devons à Gay-Lussac et Thenard les premières analyses exactes de matières organiques. Ils employaient le chlorate de potasse pour la combustion de ces corps. L'appareil dont ils se servaient (fig. 131) est formé d'un tube de verre épais *a*, fermé à l'extrémité inférieure, long d'environ 2 décimètres et de 8 millimètres de diamètre. Il porte un petit tube *b* qu'on y a soudé et qui est propre à recueillir les gaz. L'extrémité ouverte du tube *b* est adaptée, au moyen d'un mastic, à la virole en cuivre *c*. Enfin l'appareil est terminé par un robinet particulier *d*, dont la clef n'est pas trouée et ne donne pas passage à l'air. On y a pratiqué une petite cavité dans laquelle on peut loger une boulette et qui correspond à un petit entonnoir; mais en tournant la clef du robinet, la matière qu'elle contient tombe dans la tige de celui-ci, puis dans la virole et enfin au fond du tube.

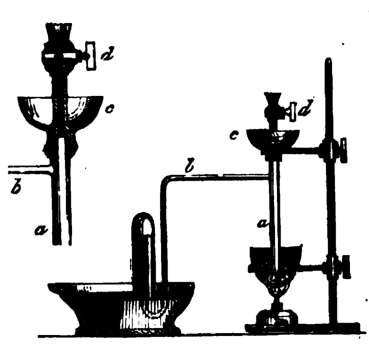


Fig. 131.

La substance à analyser était mêlée avec le chlorate de potasse et transformée, à l'aide d'un peu d'eau, en boulettes qui étaient séchées à la température de 100 degrés. Quelques boulettes étaient introduites par petites portions, au moyen du robinet ingénieux que nous avons décrit, dans le tube vertical chauffé au rouge ; elles brûlaient et dégageaient un mélange gazeux qui chassait l'air atmosphérique contenu dans le tube. Cela étant fait, on brûlait un poids connu de boulettes et les gaz qui se dégageaient étaient recueillis dans une éprouvette graduée remplie de mercure. Les produits gazeux étaient formés d'acide carbonique, de vapeur d'eau et d'oxygène, si la matière organique n'était pas azotée. Lorsque l'opération était terminée, on mesurait le gaz obtenu et l'on absorbait l'acide carbonique par la potasse ; le résidu donnait le volume de l'oxygène. On trouvait la quantité d'eau en retranchant le poids de l'acide carbonique et du gaz oxygène dégagé, de l'oxygène que contenaient le chlorate de potasse et la matière organique. On déduisait le poids du carbone du volume de l'acide carbonique et celui de l'hydrogène de la quantité d'eau. On obtenait enfin l'oxygène en retranchant du poids de l'oxygène libre ou à l'état d'eau et d'acide carbonique, le poids de l'oxygène contenu dans le chlorate de potasse.

Ce procédé présente plusieurs inconvénients : il exige une grande habileté ; il détermine la perte d'une certaine quantité de matière organique, pendant la combustion, et, lorsqu'on opère sur des matières azotées, il est difficile d'empêcher la formation d'acide hypoazotique. Il est d'ailleurs impossible d'employer cet appareil pour l'analyse des corps volatils : aussi ce procédé n'est-il plus en usage aujourd'hui.

Cette méthode exigeant de nombreux calculs, Berzelius essaya de la rendre plus simple. Pour cela il employa un

tube à combustion horizontal, recueillit l'eau produite pendant l'opération, et, pour rendre la combustion moins brusque, il mêla du sel marin avec le chlorate de potasse.

Gay-Lussac, qui, le premier, avait employé le chlorate de potasse, substitua à ce sel l'oxyde de cuivre; celui-ci renferme sous un petit volume une quantité considérable d'oxygène, brûle parfaitement les matières organiques sans produire aucune explosion et se prépare facilement. L'emploi de l'oxyde de cuivre fut un grand progrès pour l'analyse organique.

L'appareil employé par Gay-Lussac (fig. 132) se compose d'un tube de verre et d'un autre tube recourbé, qui vient

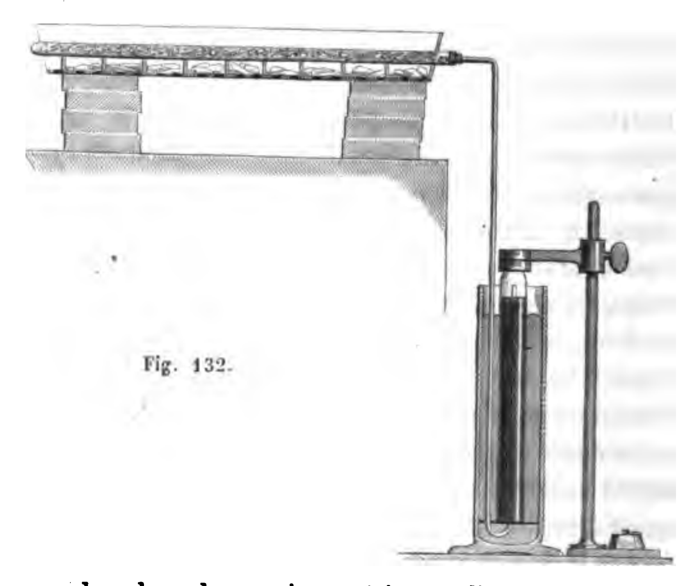


Fig. 132.

se rendre dans la partie supérieure d'une éprouvette. Cette éprouvette, qui plonge dans une large cloche remplie de mercure, est soutenue par un support. Pour faire l'expérience on mêle la matière organique pesée avec l'oxyde de cuivre, on introduit le mélange dans le tube

à combustion, et, lorsque l'appareil est monté, on note le niveau du mercure dans l'éprouvette. On chauffe alors ce tube; la matière organique est brûlée et il se produit de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau que l'on recueille dans l'éprouvette. On continue à chauffer jusqu'à ce que le volume du gaz n'augmente plus et, après le refroidissement, on mesure le mélange gazeux, en tenant compte de la température, de la pression et de la tension de la vapeur. L'augmentation de volume exprime la proportion d'acide carbonique. Afin que le volume du gaz ne varie pas, on ne doit pas chauffer le tube à combustion de manière à le déformer, et pour éviter cet accident, on l'entoure d'une feuille de clinquant. Ainsi par ce procédé on dose le carbone de la matière organique en déterminant le volume de l'acide carbonique.

Par une autre expérience on obtient la quantité d'eau qui se produit pendant la combustion, en faisant passer les gaz à travers un autre tube contenant du chlorure de calcium. On pèse ce tube avant et après l'analyse, et la différence fait connaître le chiffre de l'eau qui permet de calculer la proportion d'hydrogène. L'oxygène s'obtient par différence.

Ce procédé peut donner des résultats exacts lorsqu'il est employé par un chimiste expérimenté : le dosage de l'acide carbonique par les volumes est beaucoup plus délicat que par les poids.

ARTICLE II. — DOSAGE DU CARBONE, DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE.

Le procédé que les chimistes emploient généralement aujourd'hui pour le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, a été imaginé par M. Liebig. Il est à la fois simple, commode et exact, et on doit le considérer comme un des plus grands progrès qu'ait faits l'analyse organique.

Ce procédé consiste à brûler la matière organique avec de l'oxyde de cuivre. L'hydrogène se transforme en eau que l'on absorbe avec le chlorure de calcium ou de l'acide sulfurique concentré, le carbone se change en acide carbonique que l'on fixe avec la potasse caustique. Le poids de l'acide carbonique et celui de l'eau font connaître la proportion de carbone et d'hydrogène.

On prépare l'oxyde de cuivre pour l'analyse organique par divers procédés. Ainsi on peut oxyder ce métal en grillant la limaille, les planures ou la tournure de cuivre, dans le moufle d'un fourneau. On l'obtient également en décomposant le sulfate de cuivre par le carbonate de soude, en lavant, au bout de quelques jours, le carbonate de cuivre formé, le desséchant et le faisant rougir fortement. Mais il faut bien s'assurer, lorsqu'on se sert de ce procédé, que l'oxyde de cuivre ne contient pas d'alcali qui retiendrait l'acide carbonique.

Pour éviter ce grave inconvénient, on prépare ordinairement l'oxyde de cuivre en calcinant l'azotate de cuivre. L'oxyde ainsi obtenu est d'un brun noir, très léger, brûle facilement les matières organiques et attire promptement l'humidité de l'air. Cet oxyde est très propre à la combustion des matières organiques, mais pour les substances très riches en carbone et en hydrogène, la combustion serait trop vive, et les résultats de l'analyse seraient inexacts. Pour éviter cet inconvénient, il suffit de chauffer l'oxyde de cuivre au rouge, afin de lui donner plus de cohésion.

L'oxyde de cuivre, obtenu en décomposant par la chaleur le carbonate de cuivre, peut être employé pour la combustion des matières organiques, mais il est aussi hygroscopique que le précédent. Il faut donc le calciner à une haute température pour le rendre plus cohérent. On a à re-

douter que cet oxyde ne contienne des traces de carbonate de soude qu'on a employé pour le précipiter.

Lorsqu'on distille l'acétate de cuivre cristallisé, on obtient un mélange d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique qui s'oxyde facilement. Ce produit peut être employé pour l'analyse organique, mais comme le verdet est rarement pur, l'oxyde qu'il fournit retient quelquefois du carbonate de potasse qu'il faut lui enlever par plusieurs lavages à l'eau bouillante.

On voit par ce qui précède qu'on doit donner la préférence à l'oxyde de cuivre obtenu par le grillage du cuivre, ou par la calcination de l'azotate.

L'oxyde de cuivre qui a déjà servi à la combustion d'une matière organique peut être employé de nouveau, pourvu qu'on le mouille avec de l'acide azotique pur et qu'on le fasse rougir ensuite. Lorsque les matières organiques qu'on a brûlées contenaient des bases alcalines, on fait digérer l'oxyde dans de l'acide azotique étendu, puis on ajoute de l'eau, on fait bouillir et on lave plusieurs fois.

Dans l'analyse des matières azotées, on doit avoir, outre l'oxyde de cuivre, du cuivre métallique destiné à détruire les composés nitreux qui se produisent pendant la combustion. Mais le cuivre du commerce étant souillé par des matières organiques diverses, on doit le griller fortement et réduire ensuite par l'hydrogène l'oxyde de cuivre qui s'est formé. On obtient ainsi du cuivre poreux présentant une grande surface et qui offre l'avantage de ne pas se tasser dans l'intérieur du tube. Ce cuivre doit être conservé dans des flacons bouchés à l'émeri.

Il importe de chauffer au rouge, dans un creuset de terre, l'oxyde de cuivre avant de s'en servir pour la combustion. On détruit ainsi les poussières organiques, et l'on chasse l'humidité qu'il pourrait contenir. On laisse refroidir le

creuset sous une cloche contenant quelques morceaux de chaux vive, et comme l'oxyde de cuivre est très hygroscopique, on l'introduit souvent dans un tube à combustion avant qu'il ne soit entièrement refroidi.

Quelques chimistes préfèrent le chromate de plomb à l'oxyde de cuivre pour la détermination de l'hydrogène. Ce sel brûle les matières organiques facilement et à une température peu élevée ; il n'est pas hygroscopique ; à volume égal, il contient beaucoup plus d'oxygène que l'oxyde de cuivre. En élevant la température, vers la fin de l'opération, il entre en fusion et détermine ainsi une combustion complète. Le chromate de plomb n'est propre à la combustion des matières organiques qu'autant qu'il a été fondu dans un creuset de terre, puis réduit en poudre fine. On le conserve dans un flacon bouché à l'émeri.

Avant de procéder à l'analyse élémentaire d'une matière organique, il est indispensable de s'assurer de sa pureté. Cet examen offre souvent de grandes difficultés, si la matière ne bout pas à une température constante, ou bien si elle n'est pas solide ou cristallisable. Dans ce dernier cas, la netteté des cristaux, deux ou plusieurs cristallisations sont des garanties le plus souvent satisfaisantes. On devra, avant de faire l'analyse d'une matière organique, en brûler une petite quantité sur une lame de platine pour reconnaître si elle laisse ou non un résidu de matières fixes. Le chimiste ne devra négliger aucune recherche pour acquérir la conviction que la matière qu'il emploie est pure.

La dessiccation des substances organiques doit être opérée avec le plus grand soin ; elles attirent l'humidité de l'air avec avidité et augmentent de poids ; de là des erreurs d'autant plus considérables qu'une partie d'eau équivaut à une perte de deux parties d'acide carbonique.

Lorsque les substances organiques se dessèchent facile-

ment, il suffit de les placer sous une cloche en présence de l'acide sulfurique concentré. L'appareil dont on se sert dans les laboratoires se compose (fig. 133) d'une large pierre

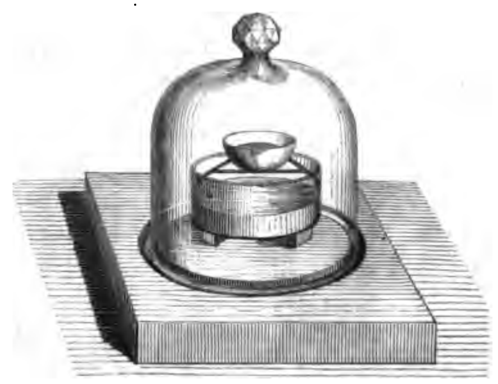


Fig. 133.

offrant une rainure, que l'on remplit de mercure et dans laquelle pénètrent les bords d'une cloche. On place sous cette cloche un vase rempli d'acide sulfurique concentré, portant un triangle sur lequel on met une petite capsule, contenant la matière organique que l'on veut dessécher.

Si la matière à dessécher est altérée par le contact de l'air, on la place dans le vide de la machine pneumatique.

Le plus souvent, le concours de la chaleur est nécessaire pour obtenir une dessiccation complète; pour cela, on chauffe la matière organique au bain-marie ou dans une étuve à courant d'air. Si les corps organiques sont très hygrométriques et absorbent facilement l'eau pendant la pesée, on se sert de l'appareil indiqué par M. Liebig. Il consiste en un tube en U (fig. 134), que l'on pèse, et dans lequel

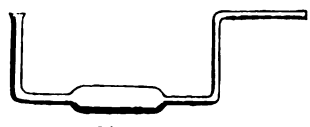


Fig. 134.

on introduit le corps réduit en poudre. On le pèse de nouveau ; puis, après l'avoir placé dans un bain, on le met en rapport à l'aide d'un tube, d'un côté avec un flacon (fig. 135) contenant de l'acide sulfurique concentré, d'un autre côté avec un aspirateur plein d'eau qui détermine

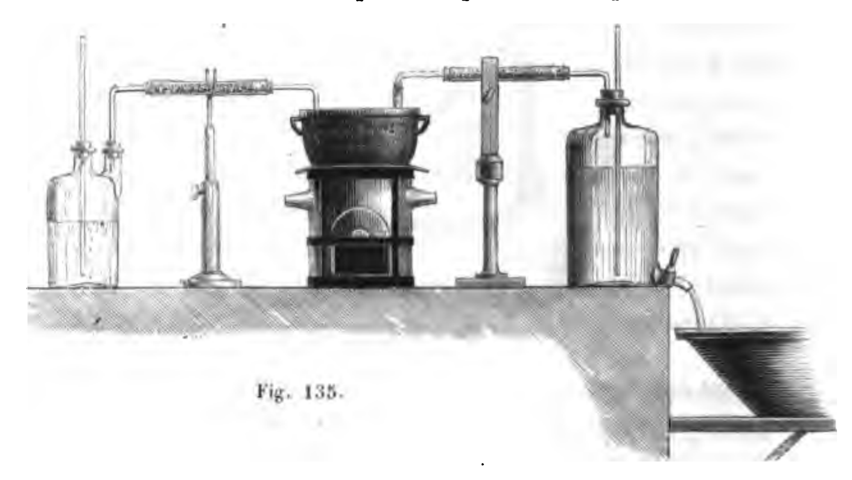


Fig. 135.

le courant d'air par l'écoulement du liquide. Le flacon reçoit un tube de verre droit qui plonge dans l'acide sulfurique. Le bain, dans lequel est placé le tube (fig. 134), contient ordinairement une solution concentrée de chlorure de calcium. Lorsque l'appareil est monté, on tourne le robinet de l'aspirateur, afin de déterminer l'écoulement de l'eau, l'air traverse alors l'appareil, se dessèche et enlève l'eau de la matière organique. On doit y faire passer de l'air jusqu'à ce qu'il ne se condense plus d'eau dans le tube qui unit l'aspirateur avec le tube en U.

On est quelquefois obligé de dessécher les matières organiques dans le vide et à une température suffisamment élevée. L'appareil usité dans les laboratoires est formé (fig. 136) d'une petite pompe, d'un tube plein de chlorure de calcium, d'un autre tube cylindrique, qui ren-

ferme la matière à dessécher, et que l'on met dans un vase métallique contenant du sable ou de l'huile. Un thermomètre donne la température du bain. On soutire l'air humide à l'aide de la pompe, on ouvre de temps en temps le robinet pour laisser rentrer de l'air, et on parvient en quelques minutes à enlever par ce moyen toute l'eau de la substance organique.

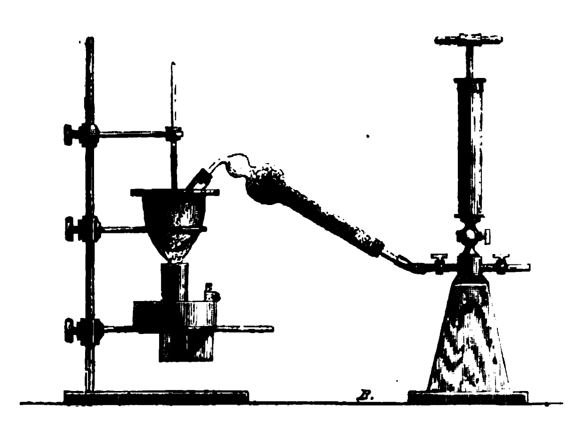


Fig. 136.

Nous avons dit que les liquides volatils purs entrent en ébullition à une température constante; mais, quand ils ne contiennent que des traces d'humidité, leur point d'ébullition varie à peine. Aussi a-t-on la précaution, dans ce cas, de les distiller sur du chlorure de calcium, si ce sel n'exerce sur eux aucune action.

Lorsque la substance organique est convenablement desséchée on la pèse dans un petit tube cylindrique. On doit éviter de faire ces pesées dans un vase à large ouverture ou dans un verre de montre afin que la substance n'absorbe pas l'humidité de l'air. On procède alors au mélange de cette matière avec l'oxyde de cuivre, comme nous le dirons plus loin.

Les matières liquides et volatiles sont pesées dans de petites ampoules de verre; pour les remplir on les chauffe à la lampe, puis on plonge leur ouverture capillaire dans le liquide à analyser. Aussitôt que la température s'abaisse le liquide s'élève dans le tube et pénètre dans les ampoules. Dès qu'elles sont remplies on les pèse pour avoir la quantité de matière qu'elles contiennent, puis on les introduit dans le tube à combustion.

On pèse certaines substances liquides, comme les huiles, dans des tubes de verre que l'on remplit ensuite d'oxyde de cuivre. Les nacelles de plomb ou d'étain qui entrent facilement en fusion sont très convenables dans l'analyse des substances organiques liquides peu volatiles.

§ 1. Appareil.

L'appareil pour l'analyse organique est formé du tube à combustion, du condensateur de Liebig, du tube à chlorure de calcium et d'une grille à combustion.

Le tube à combustion, qui doit être en verre aussi difficilement fusible que possible, a environ 60 centimètres de longueur, 15 millimètres de diamètre intérieur et une épaisseur de 2 millimètres. Il est étiré à l'une de ses extrémités en pointe fermée (fig. 137). Pour le préparer on choisit un fort tube de verre peu fusible, long de 1 mètre



Fig. 137.

environ, et dont on chauffe le milieu à la lampe d'émailleur, de manière à le ramollir. On l'étire alors brusquement et on le courbe. Ce tube doit être nettoyé et desséché avec soin, en le chauffant légèrement, avant de s'en servir pour l'analyse.

Le tube condensateur, ou appareil à boules de Liebig (fig. 138), consiste en un tube de verre portant cinq boules, trois soufflées sur la branche horizontale du tube et deux sur les deux autres branches. Ces boules ne doivent pas avoir toutes la même capacité, et l'une d'elles *a* doit être assez grande pour contenir tout le liquide qui se trouve dans les autres.

On introduit dans ce petit appareil de la potasse caustique de la densité de 1,27 ; pour cela on en fait plonger l'extrémité *a* dans la dissolution alcaline et l'on aspire, à l'aide d'un aspirateur ou avec la bouche. On dessèche ensuite avec soin intérieurement et extérieurement les deux extrémités de ce tube avec du papier joseph, on le nettoie et on le pèse.



Fig. 138.

Fig. 139.

Fig. 140.

Le tube à chlorure de calcium (fig. 139) condense l'eau produite par la combustion ; il est rempli de petits fragments de chlorure de calcium qui doit être aussi neutre que possible. On met du coton aux deux extrémités pour empêcher ce sel de s'échapper, et il est bon d'envelopper le bouchon de cire à cacheter, afin que son poids ne change pas. On donne aussi au tube à chlorure de calcium la forme d'un tube en U (fig. 140). On détermine le poids de ce tube et, après la combustion, la différence donne le poids de l'eau.

Berzelius employait un tube à chlorure de calcium re-

présenté par la fig. 141. Le tube à combustion étiré en pointe pénétrait dans le tube à chlorure, et les deux tubes étaient réunis à l'aide d'un tuyau de caoutchouc.

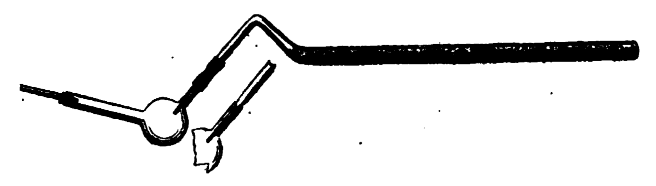


Fig. 141.

Le fourneau dans lequel on met le tube à combustion est en tôle forte, de la longueur de 70 à 80 centimètres (fig. 142). Il a la forme d'un carré long à bords évasés *ab*. Le fond de ce fourneau, qui est percé d'ouvertures transversales pour le passage de l'air, est garni de supports en tôle forte destinés à porter le tube à combustion. Ces petits supports, ayant la forme de la fig. *c*, doivent être au niveau de l'ouverture ronde qu'on observe à la partie antérieure de la grille.

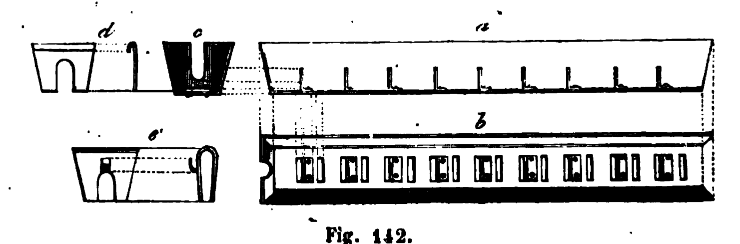


Fig. 142.

La grille à combustion repose sur des briques, ou sur un fourneau long.

Les écrans, dont on a besoin pendant la combustion, ont la forme de la fig. *ab*.

Pour effectuer l'analyse organique, il faut, outre les pièces que nous venons de décrire, des tubes en caoutchouc, des fils de soie, des bouchons de liége, un mortier, un tube

aspirateur, une feuille de cuivre, une pompe pneumatique, du sable chaud et un flacon aspirateur.

§ 2. Procédé opératoire.

On dessèche le tube à combustion, ainsi que le mortier, avec un peu d'oxyde de cuivre très chaud que l'on a fait rougir dans un creuset de Hesse. On introduit ensuite dans le tube une petite quantité d'oxyde de cuivre que l'on prend directement dans le creuset, puis on verse dans le mortier 30 ou 35 grammes d'oxyde de cuivre que l'on mêle avec la matière à analyser, en ayant le soin de bien nettoyer avec l'oxyde de cuivre le tube dans lequel on l'a pesée. Le mortier est posé sur une feuille de papier blanc lisse afin de ne rien perdre.

Lorsque le mélange est opéré, on l'introduit dans le tube à combustion, soit à l'aide d'une main de cuivre, soit en le prenant dans le mortier avec l'ouverture du tube. On met dans le mortier une nouvelle quantité d'oxyde de cuivre qui sert à le nettoyer et que l'on introduit également dans le tube. Enfin on achève de remplir celui-ci avec un mélange d'oxyde de cuivre et de tournure de cuivre grillée.

Lorsque le tube à combustion est chargé, on le frappe plusieurs fois à plat sur une table pour qu'il ne reste pas d'oxyde de cuivre dans l'effilure et pour qu'il s'établisse dans toute sa longueur une espèce de canal, qui facilite le passage des gaz et la rentrée de l'air à la fin de l'analyse.

L'oxyde de cuivre absorbe presque toujours une certaine quantité d'humidité pendant l'opération qu'on vient de décrire; de là la nécessité de dessécher de nouveau le mélange. On y parvient en mettant le tube à combustion

en communication avec un tube plein de chlorure (fig. 143) de calcium et celui-ci avec une petite pompe à main. On couvre ensuite le tube de sable chaud dans toute sa longueur, on aspire très lentement l'air avec la pompe et, lorsque le vide est fait, on ouvre le robinet pour faire entrer dans le tube de l'air qui est desséché par le chlorure de calcium. On répète cette opération plusieurs fois et on parvient ainsi à dessécher complétement l'oxyde de cuivre.

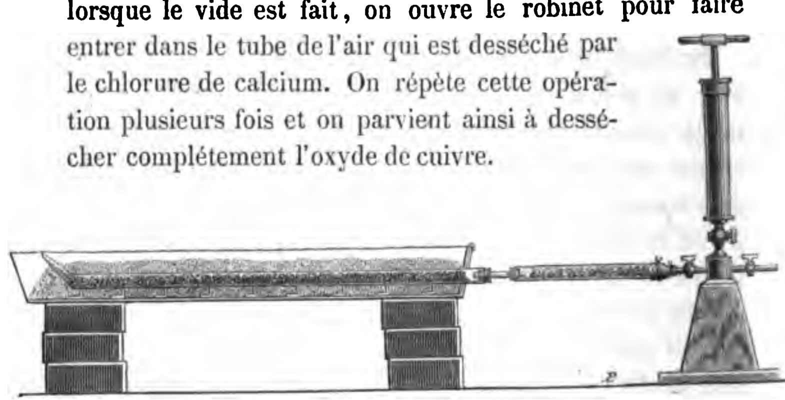


Fig. 143.

Le tube à combustion doit être enveloppé d'une feuille de cuivre gratté que l'on enroule en spirale et que l'on fixe par quelques fils métalliques.

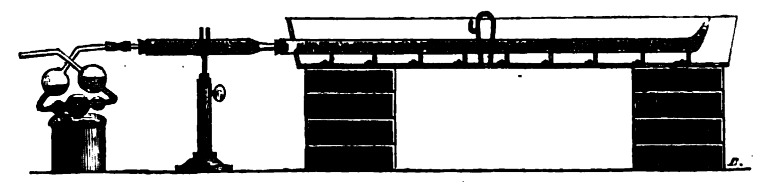


Fig. 144.

Ces dispositions étant prises, on place le tube à combustion sur la grille, on y adapte, au moyen d'un bouchon bien sec et battu avec un marteau léger, l'appareil pour l'absorption de l'eau, on joint l'extrémité de celui-ci avec l'appareil condensateur de Liebig, à l'aide d'un tube en caoutchouc que l'on serre avec des fils de soie très forts. La fig. 144 indique la disposition générale de l'appareil.

Avant de commencer la combustion, il faut s'assurer que l'appareil est hermétiquement fermé. Pour s'en convaincre, on aspire, à l'aide du tube aspirateur (fig. 145), un peu d'air de l'appareil, de manière que le liquide s'élève dans la boule *a* (fig. 138). Si la dissolution de potasse retombe dans les trois boules horizontales, cela indique que l'appareil présente des fuites. Au lieu d'aspirer, on peut chauffer la boule *a* avec un charbon incandescent de manière à en faire sortir quelques bulles de gaz. Après le refroidissement, le liquide monte dans la boule *a* et, si l'appareil tient, conserve sa hauteur pendant quelques minutes; dans le cas contraire, il revient au même niveau dans les deux branches.

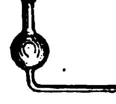


Fig. 145.

Ces précautions étant prises, on place un écran de tôle devant le bouchon, on en met un autre derrière la partie antérieure du tube à combustion, qui renferme l'oxyde de cuivre pur, afin de protéger la matière organique contre le feu, puis on enveloppe de charbons incandescents la partie antérieure contenant l'oxyde seul. Lorsque cette portion est devenue rouge, on avance progressivement les charbons vers la partie qui contient le mélange d'oxyde de cuivre et de matière organique, en ayant soin de maintenir à la température rouge la partie antérieure du tube. Le dégagement de gaz augmente peu à peu : c'est d'abord un mélange d'air et d'acide carbonique, mais bientôt il ne se dégage plus que de l'acide carbonique qui est absorbé par la dissolution de potasse. La rapidité avec laquelle s'opère ce dégagement permet à l'expérimentateur de régler la marche de l'opération en diminuant ou en augmentant le charbon. Ce dégagement ne doit jamais être assez rapide pour qu'on ne puisse pas compter le nombre des bulles ; il ne doit pas être trop lent

non plus, par la raison que le tube de verre soumis trop longtemps à l'action d'une température élevée entre en fusion et s'affaisse.

Si le dégagement est trop vif, on ne doit pas retirer les charbons qu'on a mis, mais il importe de reculer le feu. La partie du tube à combustion, qui sort du fourneau doit être assez chaude pour que l'eau ne se condense pas.

On continue à chauffer jusqu'à ce que le tube à combustion soit entièrement entouré de charbons, et que le dégagement de gaz ait cessé. L'opération est alors terminée. Cependant on favorise la combustion du charbon à l'aide d'un petit éventail de carton, et si une température plus élevée ne détermine pas un nouveau dégagement de gaz, on donne à l'appareil à boules la position horizontale, on enlève quelques charbons, et, par suite du refroidissement qui en résulte, on voit la solution de potasse s'élever dans la boule qui communique avec le tube à chlorure de calcium ; mais on n'a pas à redouter une absorption, si les boules ont les dimensions convenables.

On enlève les charbons, qui entourent la partie postérieure du tube à combustion, puis on coupe avec une pince ou avec des ciseaux la pointe recourbée de ce tube, et on y adapte immédiatement un autre tube plein de potasse caustique (fig. 146) et muni d'un tuyau de caoutchouc. On met alors l'appareil de Liebig en rapport avec un tube aspirateur, et l'on aspire une certaine quantité d'air.

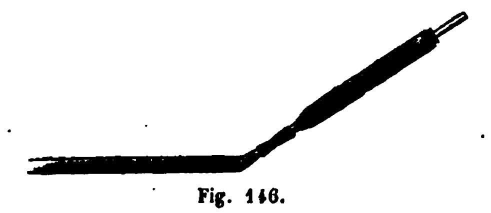


Fig. 146.

On remplace avantageusement l'aspiration avec la bou-

che par un appareil aspirateur. En ouvrant le robinet de celui-ci, l'eau s'écoule lentement, et l'air atmosphérique, dépouillé d'eau et d'acide carbonique par la potasse caustique, entraîne les petites quantités de vapeur d'eau et d'acide carbonique, qui restent dans l'appareil, dans le tube à chlorure de calcium et dans le condensateur. Il importe, dans une analyse délicate, de placer après l'appareil à boules un tube pesé contenant du chlorure de calcium, destiné à faire connaître la perte de poids qu'éprouve le condensateur par suite du passage de l'air.

On fait couler 1 ou 2 litres d'eau, puis on détache les tubes à potasse et à chlorure de calcium, on les pèse, et l'on obtient ainsi les quantités d'acide carbonique et d'eau fournies par la matière organique. On en déduit ensuite la proportion de carbone et d'hydrogène, et l'on trouve l'oxygène par différence.

La durée d'une analyse organique est ordinairement d'une heure ou d'une heure et demie. Cependant, lorsque les matières organiques contiennent beaucoup d'hydrogène et de carbone, la combustion exige plus de temps.

Suivant M. Liebig, quelques substances organiques, telles que les houilles, l'indigo, l'ulmine et les matières analogues, ne sont pas complétement brûlées par l'oxyde de cuivre. La combustion se fait d'une manière inégale ; il se dégage des gaz combustibles qui réduisent l'oxyde de cuivre, et il reste une trop grande quantité de charbon pour qu'il puisse être brûlé. On éprouve ainsi une perte de carbone de 3 à 5 pour 100.

La détermination de l'hydrogène est inexacte, lorsque la substance organique contient du chlore ; il se produit du chlorure de cuivre qui est volatil et qui se dépose en partie dans le tube au chlorure de calcium.

M. Liebig a proposé d'employer pour ces analyses le

chromate de plomb et de suivre le procédé que nous venons de décrire. A la fin de l'opération, il est nécessaire de chauffer fortement, afin de dégager de l'oxygène qui brûle entièrement le charbon. Pour les matières qui renferment du chlore le chromate de plomb est indispensable ; mais, dans la plupart des cas, on peut terminer la combustion par un courant d'oxygène, qu'on obtient en introduisant au fond du tube à combustion un mélange d'oxyde de cuivre et de chlorate de potasse. Lorsque la substance organique est brûlée, on approche quelques charbons incandescents de l'extrémité du tube qui contient le chlorate de potasse; l'oxygène qui se dégage est absorbé d'abord par le cuivre réduit, brûle ensuite complétement la matière organique et entraîne l'acide carbonique qui se forme. On doit employer le chlorate de potasse fondu et parfaitement sec. Quelques chimistes préfèrent décomposer le chlorate de potasse dans une petite cornue qu'ils mettent en communication avec le tube à combustion.

MM. Dumas et Stas, dans leurs recherches sur l'équivalent chimique du carbone, ont reconnu que l'on perd du charbon par le procédé ordinaire; en effet, il s'en dépose dans les tubes ou il se combine avec le cuivre; d'un autre côté, la potasse laisse échapper une partie de l'acide carbonique, et l'air qui traverse l'appareil enlève de l'eau et diminue par conséquent le poids de la potasse.

On peut éviter cette perte de carbone en opérant sur 1 gramme ou 1^{gr},5 de matière à analyser, au lieu de 3 ou 5 décigrammes, comme on le fait habituellement, et, lorsque l'opération est terminée, en faisant passer dans le tube une grande quantité d'oxygène que l'on produit, comme nous venons de l'indiquer, avec un mélange d'oxyde de cuivre et de chlorate de potasse.

On recueille l'eau dans un tube en U contenant du chlo-

rure de calcium et de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique monohydraté, séparés l'un de l'autre par du verre pilé.

L'acide carbonique est absorbé par l'appareil à boules contenant une dissolution de potasse, et suivi de deux autres tubes renfermant, le premier, de la pierre ponce imprégnée d'une dissolution de potasse, et le second de la potasse sèche.

L'appareil complet est représenté par la figure 147.

On peut aussi se servir de l'appareil figure 148.

Lorsque les matières organiques contiennent du chlore, on les mêle avec de la chaux caustique et on les chauffe fortement. On dose ensuite le chlore, qui est à l'état de chlorure de calcium, avec l'azotate d'argent.

Quant aux substances qui renferment du soufre, on absorbe l'acide sulfureux qui se produit pendant la calcination, à l'aide du bioxyde de plomb placé dans un tube à la suite du chlorure de calcium.

Après avoir pesé les tubes à boules et à chlorure de calcium, on arrive au poids du carbone et de l'hydrogène, en suivant la marche que nous allons indiquer. Supposons que $0^{gr},500$ de matière organique aient produit $1^{gr},120$ d'acide carbonique et $0^{gr},502$ d'eau; 100 d'acide carbonique contenant 27,272 de carbone, on établira la proportion suivante :

$$100 : 27,272 :: 1,120 : x \ldots x = 0^{gr},3054 \text{ de carbone.}$$

100 d'eau renferment 11,111 d'hydrogène; on aura donc la quantité d'hydrogène contenue dans $0^{gr},502$ d'eau par la proportion :

$$100 : 11,111 :: 0^{gr},502 : x \ldots x = 0^{gr},0557 \text{ d'hydrogène.}$$

Si l'on veut ramener ces quantités de carbone et d'hy-

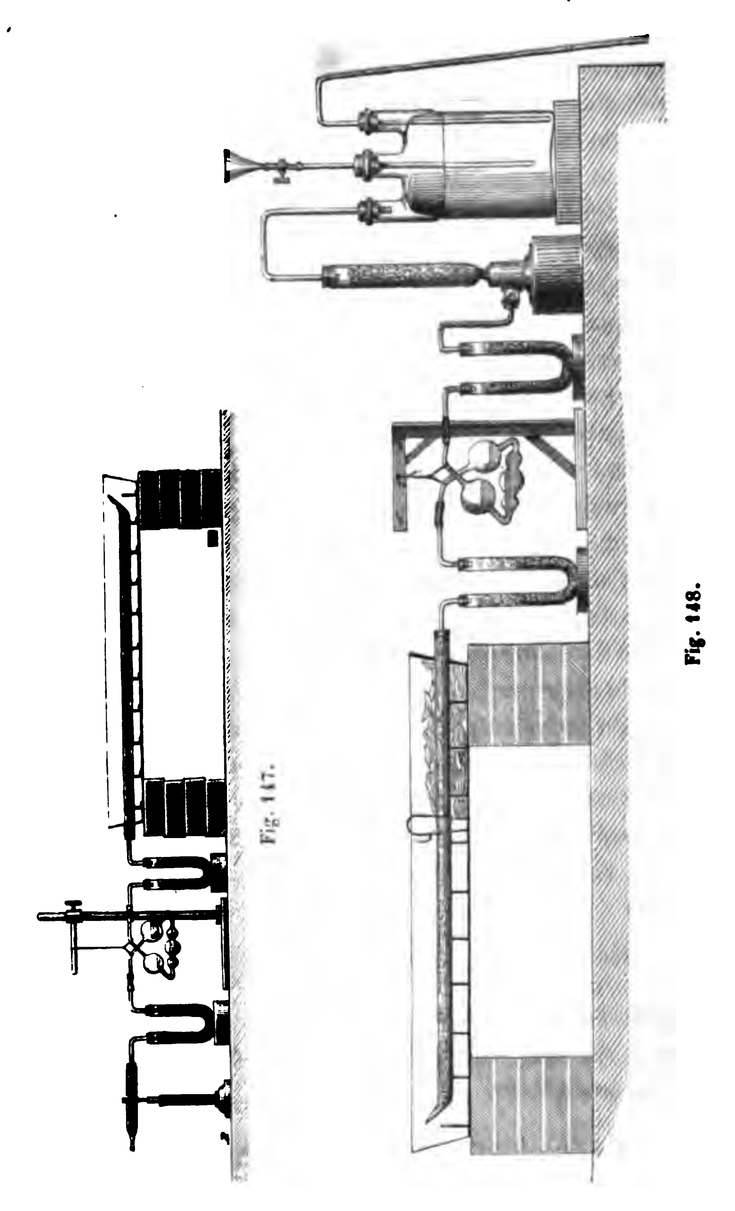


Fig. 147.

Fig. 148.

drogène à 100 parties de substance organique analysée, on y arrive par deux nouvelles proportions :

1° 0,500 : 0,3054 :: 100 : x ... x = 60,08 de carbone pour 100.

2° 0,500 : 0,527 :: 100 : x ... x = 10,54 d'hydrogène pour 100.

La somme du carbone et de l'hydrogène est de 70,62. La différence de 70,62 sur 100 représente la proportion d'oxygène, c'est-à-dire 29,38.

En divisant le poids de chacun de ces éléments par son équivalent, les quotients donnent les rapports des équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxygène exprimés par les résultats précédents.

Lorsqu'on a ainsi établi les rapports des éléments simples qui existent dans la matière soumise à l'analyse, on cherche son équivalent par des moyens que nous ne croyons pas devoir exposer ici.

ARTICLE III. — ANALYSE DES MATIÈRES ORGANIQUES AZOTÉES.

Lorsqu'on calcine avec l'oxyde de cuivre ou avec le chromate de plomb une matière organique azotée, une partie de l'azote se dégage à l'état libre, et une autre partie sous la forme de bioxyde d'azote ou de vapeurs nitreuses. Celles-ci se condensent dans le chlorure de calcium ou dans la dissolution de potasse, et faussent ainsi les résultats de l'analyse ; aussi obtiendrait-on des chiffres trop forts, surtout pour le carbone, si l'on ne prenait pas quelques précautions particulières. Pour éviter cette cause d'erreur, on emploie un tube à combustion plus long que ceux dont on se sert pour l'analyse des matières organiques non azotées, on y introduit le mélange d'oxyde de cuivre et de substance à analyser, et l'on place au-dessus une colonne de cuivre métallique de deux décimètres de longueur. Les

composés nitreux sont décomposés par ce métal, qui absorbe l'oxygène et met l'azote en liberté. Le cuivre doit être incandescent pendant toute la durée de l'opération.

L'oxyde de cuivre, qui a déjà servi à l'analyse des matières organiques, et qui contient du cuivre métallique, convient à la combustion des matières azotées. L'opération doit marcher lentement, et M. Liebig conseille d'y consacrer le double du temps nécessaire pour l'analyse des substances non azotées.

On peut constater facilement dans une matière organique la présence de l'azote, en la faisant fondre avec de l'hydrate de potasse dans un petit tube de verre. Il se dégage de l'ammoniaque reconnaissable à l'odeur et aux vapeurs blanches qu'elle produit, quand on la met en contact avec l'acide chlorhydrique. Mais, pour employer ce procédé avec succès, il est nécessaire que la proportion d'azote soit assez considérable, et que l'on ait à sa disposition des quantités suffisantes de substance.

Lorsqu'on ne peut opérer que sur de très petites quantités de matière, le procédé de M. Lassaigne mérite la préférence. Il consiste à mettre un fragment de potassium dans un petit tube de verre et à projeter dessus la matière desséchée que l'on veut calciner, si elle n'est pas volatile. On chauffe alors le tube à la flamme d'une lampe à esprit-de-vin, jusqu'à ce que l'excès de potassium soit volatilisé. Il se produit, pendant cette calcination, du cyanure de potassium. On laisse refroidir le tube, on le coupe en deux parties avec une lime, et l'on délaye dans quelques gouttes d'eau le produit de la calcination. La liqueur alcaline qui en résulte, étant mêlée avec une goutte de sulfate ferroso-ferrique, donne naissance à un précipité bleu verdâtre, qui prend une belle couleur bleue par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique. Si la matière n'est pas azotée, l'hy-

drate de peroxyde de fer qui se forme d'abord, se dissout sans coloration dans l'acide chlorhydrique.

§ 1. Dosage de l'azote.

C'est par les volumes que l'on dose l'azote des matières organiques. On emploie, à cet effet, deux procédés : le premier consiste à déterminer son volume à l'état gazeux ; dans l'autre on le transforme en ammoniaque par un mélange de chaux et de soude, et on mesure la quantité d'ammoniaque à l'aide d'une solution normale d'acide sulfurique.

§ 2. Détermination du volume de l'azote.

Gay-Lussac et M. Liebig ont proposé de doser l'azote des matières organiques, en déterminant le rapport des volumes d'acide carbonique et d'azote qui se produisent pendant la combustion.

Pour effectuer cette analyse, on introduit dans le tube à combustion une colonne de quelques centimètres d'oxyde de cuivre, puis un mélange d'oxyde de cuivre et de 5 ou 6 décigrammes de matière à analyser, de manière qu'il occupe à peu près la moitié de la longueur du tube. On nettoie le mortier avec de l'oxyde de cuivre, puis on achève de remplir le tube avec de la tournure de cuivre destinée à décomposer le bioxyde d'azote. On adapte au tube à combustion, à l'aide d'un bouchon, un tube de dégagement qui plonge dans une cuve à mercure, on le place dans une grille et l'on chauffe graduellement d'avant en arrière, en ayant le soin que la tournure de cuivre soit constamment rouge. Lorsque tout l'air atmosphérique du tube est chassé, c'est-à-dire lorsqu'on a brûlé près d'un quart de matière organique, on recueille le mélange gazeux dans de petites éprouvettes graduées. On en remplit suc-

cessivement huit ou dix et, après les avoir numérotées, on les analyse les unes après les autres au moyen de la potasse. Mais les résultats obtenus avec chacune des éprouvettes sont rarement semblables; aussi est-on obligé d'en prendre la moyenne.

On fait la somme des divers gaz et l'on cherche le rapport pour cette somme.

Le rapport que l'on observe entre le volume de l'acide carbonique et celui de l'azote fait connaître le rapport qui existe entre les équivalents du carbone et ceux de l'azote dans la matière analysée, par la raison que 1 équivalent de carbone se combine avec 2 équivalents d'oxygène et produit 2 volumes d'acide carbonique, et que chaque équivalent d'azote correspond à 2 volumes d'azote.

Supposons que le mélange gazeux soit formé de 3 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'azote, la substance analysée contient 3 équivalents de carbone $3 \times 75 = 225$ et 1 équivalent d'azote, c'est-à-dire 175. Par conséquent, si 100 parties de matière azotée renferment 30 de carbone, par exemple, on trouvera l'azote par la proportion :

$$225 : 175 :: 30 : x \ldots \ x = 23,35.$$

Ce procédé est très inexact si l'on opère sur une portion du gaz, et même quand on opère sur la totalité; en effet, il reste dans le tube à combustion de l'air atmosphérique un gaz très riche en azote, car l'azote se dégage plus tard que l'acide carbonique.

M. Bunsen a modifié le procédé que nous venons de décrire et l'a rendu applicable à l'analyse d'une petite quantité de matière, mais il est rarement employé.

L'appareil est formé (fig. 149) d'un flacon *a*, où se dégage du gaz hydrogène, d'un flacon de Woulf *b*, contenant de

l'acide sulfurique concentré pour dessécher l'hydrogène, d'un tube à combustion *c* étranglé à ses deux extrémités, et d'une pompe pneumatique *d* pour faire le vide dans ce tube.

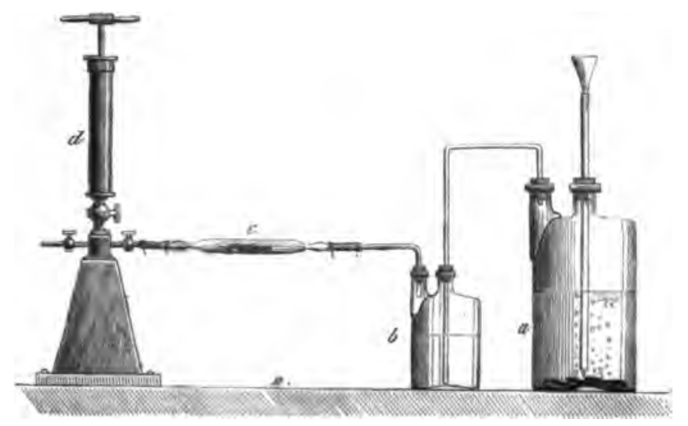


Fig. 149.

Dans ce procédé on chauffe au rouge la substance mêlée avec l'oxyde de cuivre et le cuivre métallique, dans le tube à combustion hermétiquement fermé et vide d'air; lorsque la combustion est terminée, on détache le tube au moyen du chalumeau, on recueille sur le mercure, dans une éprouvette graduée, le mélange gazeux contenu dans ce tube, et l'on sépare par la potasse l'azote de l'acide carbonique pour avoir les rapports de ces deux gaz.

Le tube à combustion est entouré de plâtre gâché contenant des poils de vache; on le chauffe dans un fourneau en tôle forte percée de trous.

Dans le procédé de M. Dumas, qui est plus souvent employé que le précédent, on mesure directement le volume de l'azote produit par un poids connu de matière organique. On brûle dans un tube vide d'air la matière organique et l'on reçoit les produits gazeux dans une éprouvette

graduée. Le volume de l'azote obtenu permet de calculer son poids.

On se sert pour la combustion d'un tube fermé à l'une de ses extrémités, de 85 à 90 centimètres de longueur ; on y introduit 15 ou 20 grammes de bicarbonate de soude *ab* (fig. 150), une colonne d'oxyde de cuivre *bc*, le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre *cd*, puis une colonne d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique *de*.

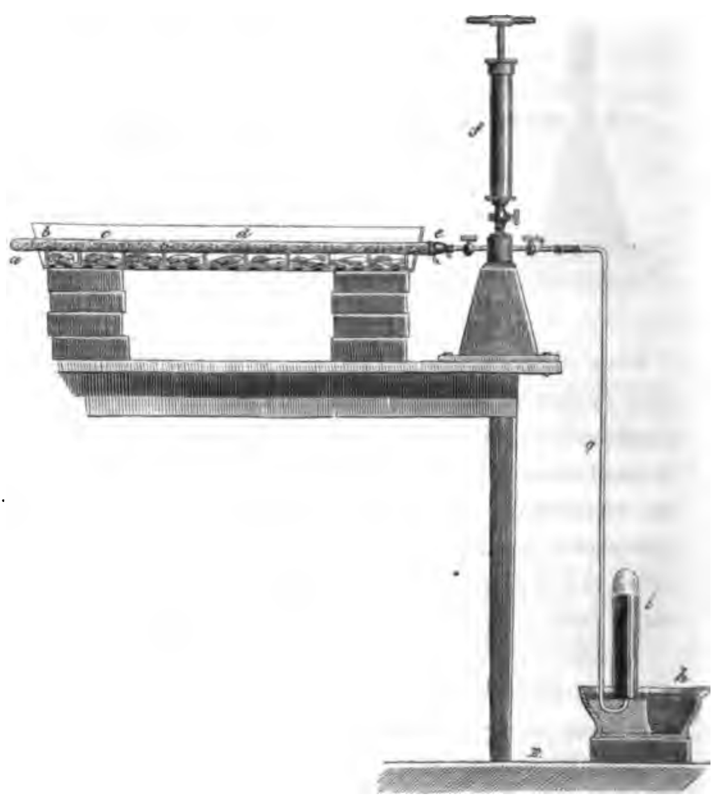


Fig. 150.

Le tube à combustion étant disposé sur une grille en tôle, on y adapte, à l'aide d'un bon bouchon enduit de

caoutchouc, une petite pompe *f* destinée à faire le vide dans l'appareil ; la seconde tubulure de cette pompe communique avec un tube de dégagement *g* de 80 centimètres de longueur, dont l'extrémité recourbée plonge dans la cuve à mercure *h* et vient se rendre sous une éprouvette graduée *j* qui contient une dissolution concentrée de potasse.

Avant de commencer la combustion, on enlève avec la pompe l'air de l'appareil, et si celui-ci tient le vide, on chauffe doucement l'extrémité du tube qui renferme le bicarbonate de soude ; il se dégage de l'acide carbonique qui chasse l'air contenu encore dans le tube. On fait de nouveau le vide, et l'on répète cette opération jusqu'à ce que l'on ait reconnu que le gaz qui se dégage est entièrement absorbé par la potasse. On peut alors commencer la combustion. On cesse de chauffer l'extrémité du tube, on entoure de charbons incandescents la partie antérieure qui renferme le cuivre métallique et l'oxyde de cuivre, et l'on arrive progressivement, comme pour les combustions ordinaires, à la partie du tube qui contient la matière organique. Il se forme de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'azote et des composés nitreux ; mais ces derniers étant décomposés par le cuivre métallique, il n'arrive réellement dans l'éprouvette que de l'azote et de l'acide carbonique qui est absorbé par la potasse. Lorsqu'il ne se produit plus de gaz on chauffe de nouveau le bicarbonate de soude, afin que l'acide carbonique qui s'en dégage chasse le gaz azote resté dans le tube à combustion et le fasse arriver dans l'éprouvette.

On mesure le gaz recueilli dans l'éprouvette, en transportant celle-ci dans une grande terrine remplie d'eau ; le mercure tombe et est remplacé par de l'eau. On fait alors passer le gaz dans une éprouvette graduée plus petite, et, après lui avoir donné une direction verticale, on l'enfonce de manière que l'eau soit au même niveau intérieurement

et extérieurement. Puis on note le volume du gaz et l'on fait les corrections qui se rapportent à la température et à la pression.

On cherche ensuite le poids du volume d'azote ainsi obtenu et l'on trouve la proportion de ce corps pour 100 parties de matière, en multipliant le poids de l'azote par 100 et en divisant le produit par la matière employée.

Il importe, après avoir mesuré l'azote, de s'assurer s'il n'est pas mêlé de bioxyde d'azote. A cet effet, on fait passer dans l'éprouvette un peu d'oxygène ou d'air atmosphérique, qui produisent avec ce gaz des vapeurs rutilantes.

Lorsqu'on met au fond du tube une quantité suffisante de bicarbonate de soude, on peut supprimer la petite pompe et chasser tout l'air de l'appareil par l'acide carbonique.

On peut également mettre le tube à combustion en rapport avec un appareil qui dégage de l'acide carbonique pendant assez longtemps pour déplacer tout l'air atmosphérique.

M. Liebig a modifié de la manière suivante le procédé de M. Dumas. On introduit dans un tube à combustion 7 à 8 centimètres de carbonate de plomb ou de carbonate de cuivre, puis une couche d'oxyde de cuivre, et le mélange de la substance organique avec l'oxyde de cuivre, enfin une colonne d'oxyde de cuivre et de tournure de cuivre. Le tube à combustion communique avec un autre tube à trois branches *a* (fig. 151). L'une des branches est unie, au moyen d'un caoutchouc, avec un tube de verre à dégagement qui plonge dans le mercure ; enfin la troisième branche est mise en communication par un long tube de verre avec une pompe pneumatique.

Avant de brûler la matière organique, on chasse l'air de l'appareil à l'aide de la pompe ou par un courant d'acide carbonique, comme nous l'avons dit précédemment. Cela fait, on fond avec une lampe à esprit-de-vin la portion du

tube à trois branches qui communique avec la pompe, et on enlève cette partie de l'appareil. On procède alors à la combustion de la substance organique avec les précautions indiquées.

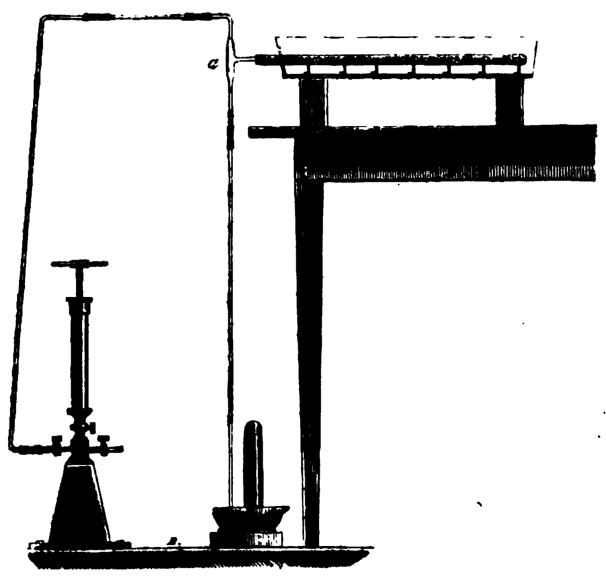


Fig. 151.

Le dosage de l'azote par le procédé précédent est exact, à la condition de se servir d'un long tube à combustion et de faire passer les composés nitreux à travers une colonne de cuivre métallique chauffé au rouge. Le bioxyde d'azote ne contenant que la moitié de son volume d'azote, on comprend que sa présence fausserait les résultats de l'analyse. Je ferai remarquer que le carbonate de plomb donne toujours des gaz carburés.

§ 2. Dosage de l'azote à l'état d'ammoniaque.

MM. Will et Varrentrapp (1) ont imaginé un procédé de

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e sér., t. IV, p. 229.

dosage de l'azote, qui repose sur la propriété qu'ont les matières organiques azotées, excepté les azotates, de laisser dégager à l'état d'ammoniaque l'azote qu'elles renferment, lorsqu'on les calcine avec un alcali puissant, comme la potasse, la soude ou la chaux. Si l'on opère sur des matières très riches en azote, une partie de celui-ci se convertit en cyanure et en cyanate alcalin, mais des expériences directes ont démontré que ces composés eux-mêmes sont détruits, de manière que leur azote se change en ammoniaque. Il se dégage aussi de l'hydrogène à l'état libre, ou bien avec une portion de carbone, pour former des carbures d'hydrogène.

Par ce procédé, l'ammoniaque est recueillie dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique, et le composé ammoniacal est converti en chlorure de platine ammoniacal. Nous verrons plus loin que M. Péligot a appliqué d'une manière très heureuse, au dosage de l'azote, la méthode des volumes.

MM. Will et Varrentrapp se servent d'un tube à boules (fig. 152) qui diffère peu de celui de M. Liebig; seulement, on le lave plus facilement en raison de sa construction.

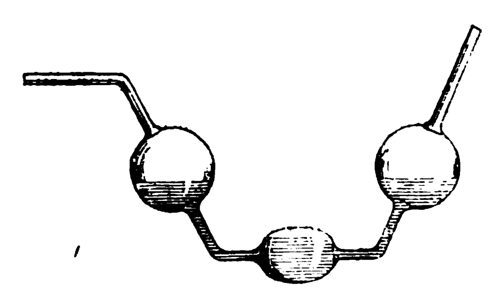


Fig. 152.

Pour remplir ce petit appareil, on plonge l'une des extrémités dans l'acide chlorhydrique, et l'on aspire par l'autre

jusqu'à ce qu'on y ait introduit une quantité convenable de liquide.

Le tube à combustion a environ 50 centimètres de longueur et un diamètre de 7 centimètres ; il est effilé en pointe fermée à l'une de ses extrémités.

MM. Will et Varrentrapp emploient un mélange d'hydrate de soude et de chaux vive pour décomposer la matière azotée, et ce mélange est fait dans des proportions telles qu'il ne puisse pas fondre à la chaleur rouge.

On se procure ce mélange en ajoutant une quantité de chaux déterminée à une dissolution de soude dont on connaît le titre; on fait évaporer, on calcine au rouge dans un creuset et l'on pulvérise le mélange. On peut également pulvériser dans un mortier chaud la soude récemment calcinée, et la mêler avec de la chaux vive en poudre fine. On calcine une seconde fois le mélange et on le conserve dans un flacon à large ouverture et bouché à l'émeri.

Pour faire cette analyse, on remplit d'abord à moitié le tube à combustion bien sec avec de la chaux sodée, que l'on met ensuite dans un mortier chauffé d'avance, avec 3 ou 4 décigrammes de matière à analyser. Il faut avoir le soin de tourner légèrement le pilon pour qu'il ne s'attache pas de matière aux parois du mortier. Lorsque le mélange est bien opéré, on introduit d'abord dans le tube 3 ou 4 centimètres de chaux sodée, puis le mélange qui contient la matière organique. On nettoie le mortier avec la chaux sodée et l'on achève de remplir le tube jusqu'à 3 centimètres de l'ouverture; enfin on le bouche avec un tampon pour qu'une partie de la poudre alcaline ne soit pas entraînée dans le tube à boules. Cela étant fait, on adapte le tubes à boules au tube à combustion, à l'aide d'un bon

bouchon, et on place l'appareil (fig. 153) sur une grille en tôle.



Fig. 153.

On commence alors à chauffer la partie antérieure du tube avec des charbons incandescents, en prenant les précautions que nous avons indiquées pour l'analyse ordinaire. Ainsi, on ne doit décomposer la matière organique que lorsqu'on a chauffé au rouge une longue colonne de chaux sodée. Il se produit en même temps de l'ammoniaque, qui est absorbée par la liqueur acide, de l'hydrogène et des carbures d'hydrogène, qui se dégagent et qui servent à faire connaître la marche de l'opération.

La combustion doit être conduite assez rapidement pour qu'il n'y ait pas d'interruption dans le dégagement de gaz ; l'absorption du gaz ammoniac est tellement complète et rapide, qu'on a plutôt à redouter l'ascension du liquide acide dans le tube à combustion. Si cet accident arrivait, on devrait recommencer l'expérience.

Lorsqu'on fait l'analyse de certaines substances très riches en azote, et avec lesquelles il ne se forme que peu ou point de gaz hydrogène libre ou carburé, il est utile d'ajouter à la matière à analyser 2 ou 3 décigrammes de sucre ou d'une matière non azotée, afin que le dégagement de gaz rende moins prompte l'absorption de l'ammoniaque et empêche les projections du liquide dans le tube à combustion.

On chauffe peu à peu au rouge ce tube dans toute son étendue, et, aussitôt que tout le carbone du mélange est

oxydé, le dégagement cesse ; on brise alors la pointe recourbée du tube à combustion, et l'on aspire toute l'ammoniaque contenue dans ce tube, de manière qu'elle se combine avec l'acide chlorhydrique du condensateur.

L'opération n'est exacte qu'autant que le mélange est redevenu blanc, par la raison qu'il se forme des cyanures au contact de l'ammoniaque, du charbon et de la chaux sodée. Mais en continuant l'action de la chaleur, le charbon est brûlé et les cyanures eux-mêmes cèdent ensuite leur azote.

Lorsque la combustion est achevée, on vide le tube à boules dans une capsule de porcelaine, on le lave avec un mélange d'alcool et d'éther, pour dissoudre les carbures d'hydrogène huileux, puis on le lave également à plusieurs reprises avec de l'eau, jusqu'à ce que le liquide ne conserve plus de réaction acide. Les eaux de lavage sont ajoutées à la solution acide. On verse ensuite dans celle-ci une dissolution de chlorure de platine en excès, et l'on fait évaporer jusqu'à siccité sur une lampe à alcool. Le résidu de l'évaporation est traité ensuite par un mélange de deux volumes d'alcool et d'un volume d'éther, qui dissout le chlorure de platine. Si la liqueur est colorée en jaune, on est certain d'avoir employé un excès de chlorure de platine ; si, au contraire, elle est incolore, cela prouve qu'on n'en a pas employé une quantité suffisante, et qu'il faut, par conséquent, en ajouter encore.

Le précipité de chloro-platinate d'ammoniaque, insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther, est recueilli sur un filtre desséché à 100 degrés, puis lavé, desséché, et enfin pesé. La proportion d'azote est déduite du chlorure de platine ammoniacal ; 2788 parties de ce composé représentent 177 d'azote. On est quelquefois obligé de déduire l'azote du poids du résidu du platine obtenu par la

calcination; 99 de platine correspondent à 14 d'azote.

M. Reiset a adressé quelques objections à la méthode de MM. Will et Varrentrapp, qui donnerait, suivant lui, des résultats inexacts, par la raison que l'air peut produire de l'ammoniaque, lorsqu'on décompose une matière organique non azotée par l'hydrate de potasse ou de soude. Mais cette crainte n'est nullement fondée. J'ai exécuté, depuis quelques années, un grand nombre d'expériences qui démontrent qu'en faisant passer un courant d'air à travers un mélange de matière organique et de chaux sodée, il ne se forme pas d'ammoniaque.

Mais si l'on n'a pas à redouter dans ce cas la formation de l'ammoniaque, il faut bien reconnaître que le dosage de l'azote par ce procédé est une opération longue et compliquée; l'évaporation au bain-marie, la filtration, le lavage du précipité, sa dessiccation et quelquefois même sa calcination sont autant d'opérations délicates, qui exigent un temps considérable. Les carbures liquides, qui se forment pendant la combustion, rendent incertaine la quantité de chloro-platinate d'ammoniaque; ce sel absorbe d'ailleurs facilement l'humidité de l'air et donne par conséquent un poids trop fort.

Pour obvier à ces inconvénients, M. Péligot a eu l'heureuse idée de faire absorber l'ammoniaque par un volume connu d'acide sulfurique titré; comme l'ammoniaque abaisse le titre de cet acide en se combinant avec lui, on peut, par une autre liqueur alcaline titrée, déterminer la quantité d'acide sulfurique qui a été saturée par l'ammoniaque. Cette opération très simple et très rapide fournit des résultats d'une grande précision.

M. Péligot se sert, pour la saturation de l'acide sulfurique en excès, d'une dissolution de chaux dans l'eau sucrée. En broyant la chaux éteinte avec une dissolution de sucre,

elle se dissout en plus grande proportion que dans l'eau distillée, et la solution que l'on obtient ainsi présente la même réaction alcaline que si la chaux était libre. Cette dissolution, dont on prépare quelques litres à la fois, se conserve sans s'altérer dans un flacon bouché à l'émeri. On doit l'étendre d'eau de manière qu'il faille en employer environ 33 centimètres cubes pour saturer 10 centimètres cubes de l'acide sulfurique titré qu'emploie M. Péligot.

Cet acide se compose de 61gr,250 d'acide sulfurique monohydraté et d'une quantité suffisante d'eau pour former 1 litre de liqueur. 100 centimètres cubes de cette liqueur représentent 2gr,120 d'ammoniaque ou bien 1gr,75 d'azote, et par conséquent 10 centimètres cubes, quantité que l'on prend ordinairement, correspondent à 0gr,212 d'ammoniaque ou à 0gr,175 d'azote.

Pour déterminer le titre de la liqueur alcaline, on mesure 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré que l'on verse dans un verre à pied ou dans une capsule de porcelaine, on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et 50 ou 60 centimètres cubes d'eau, afin d'éviter la précipitation du sulfate de chaux; puis on y verse, à l'aide d'une burette, la solution de saccharate de chaux jusqu'à ce que le liquide acide vire au bleu. On doit répéter cet essai pour chaque détermination d'azote.

Voici comment M. Péligot conseille d'opérer pour le dosage de l'azote. On introduit au fond du tube à combustion 1 gramme d'acide oxalique cristallisé, qui, en présence de la chaux sodée, se décompose à la fin de l'opération et fournit du gaz hydrogène; celui-ci chasse les gaz qui restent dans le tube après la combustion. On place au-dessus de l'acide oxalique une couche de chaux sodée pure, puis le mélange de matière azotée et de chaux sodée, comme nous l'avons recommandé précédemment, et enfin on adapte

à ce tube, à l'aide d'un caoutchouc, l'appareil condensateur de MM. Will et Varrentrapp ou celui de M. Liebig, dans lequel on a introduit 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré.

Lorsque la combustion est terminée, on verse dans une capsule de porcelaine l'acide sulfurique qui a condensé l'ammoniaque, on lave l'appareil à boules, on étend la liqueur de beaucoup d'eau, on y ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et l'on ramène au bleu le liquide acide avec la dissolution de saccharate de chaux. On lit alors sur la burette le nombre de divisions de liqueur alcaline qu'il a fallu employer pour obtenir la coloration bleue. Connaissant par un essai préalable la quantité de dissolution de saccharate de chaux nécessaire pour saturer 10 centimètres cubes de liqueur acide normale, on devra soustraire de cette quantité celle qu'on vient d'employer; on aura ainsi le volume de la dissolution acide qui a été saturée par l'ammoniaque, et par conséquent le poids de l'azote.

M. Péligot cite, comme exemple de l'emploi de cette méthode, le dosage de l'azote de l'oxamide. Il a brûlé $0^{gr},417$ de cette matière.

10 centimètres cubes d'acide normal sont saturés par 33,5 divisions de dissolution de saccharate de chaux, mais, après la combustion, le même volume d'acide ne sature plus que 8,5 divisions de cette liqueur alcaline. Si l'on retranche de 33,5 divisions 8,5, on a 25 divisions de liqueur alcaline, qui représentent le volume d'acide saturé par l'ammoniaque provenant de la matière analysée. On trouve par une proportion que 7,55 d'acide ont été saturés par l'ammoniaque.

10 centimètres cubes d'acide titré correspondant à $0^{gr},175$ d'azote, $7^{cc},55$ représentent $0^{gr},132$ de ce même corps contenu dans $0^{gr},417$ d'oxamide. 100 de cette matière renferment 31,7 d'azote.

M. Péligot s'est assuré que les résultats fournis par le procédé de MM. Will et Varrentrapp ainsi modifié sont d'une grande exactitude. Il a donné à ce procédé un tel degré de simplicité qu'il peut être exécuté désormais comme un essai alcalimétrique ordinaire, par des personnes presque étrangères aux opérations chimiques.

J'ai reconnu, de mon côté, par un grand nombre d'expériences, que les substances organiques qui contiennent peu d'azote, comme le froment, les céréales, les légumineuses, la terre végétale, les engrais, etc., sont facilement analysées par cette méthode. C'est surtout dans cette direction que le procédé de M. Péligot est appelé à rendre les plus grands services à la chimie analytique.

On peut remplacer par un tube de fer le tube de verre qui reçoit la matière à brûler. Ce tube, ouvert aux deux bouts, reçoit à l'une de ses extrémités un bouchon de fer qu'on lute avec du plâtre, et, au moyen d'un bouchon de liége, il communique par l'autre bout avec le tube condensateur destiné à absorber l'ammoniaque.

J'ai apporté quelques modifications au procédé de M. Péligot; ainsi, au lieu d'introduire au fond du tube de l'acide oxalique, qui donne de l'hydrogène à la fin de l'opération, je trouve beaucoup plus commode de chasser les gaz par un courant d'air, à l'aide d'un flacon aspirateur mis en rapport avec l'appareil à boules (fig. 154). Au lieu de broyer la chaux éteinte avec une dissolution étendue de sucre qui s'altère peu à peu, surtout pendant l'été, et qui a besoin d'être titrée souvent, j'emploie une dissolution de potasse à la chaux convenablement étendue d'eau, qui ne présente pas l'inconvénient que je viens de signaler.

M. Bineau a proposé d'employer pour la détermination de l'ammoniaque un appareil composé d'une petite cornue

tubulée portant un gros renflement, et d'un tube courbé en plusieurs points, qui a, comme les tubes en U, deux branches latérales, mais inégales et courbées à angles obtus. La branche la plus courte reçoit un tube qui communique avec la cornue, et la plus longue est garnie de fragments de verre. La partie inférieure est sinueuse, de manière que les bulles de gaz, en s'échappant à travers le liquide qu'on y introduit, rencontrent un repli où elles séjournent jusqu'à ce que, poussées par de nouvelles bulles, elles sortent par la branche la plus longue.

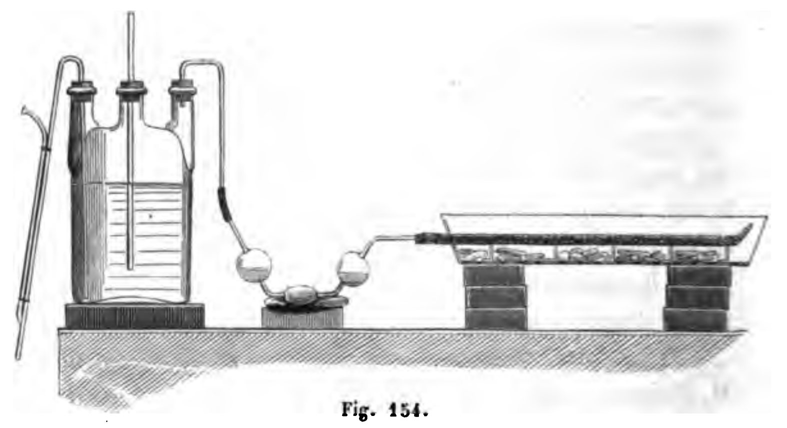


Fig. 154.

On emploie, comme dans le procédé de M. Péligot, une solution normale d'acide sulfurique, que l'on mesure et que l'on fait tomber par la plus longue branche du tube à travers les fragments de verre, qui en retiennent une petite quantité. En y ajoutant quelques gouttes de teinture de tournesol, on reconnaît facilement si le gaz ammoniaque rencontre assez d'acide pour sa saturation.

M. Bineau préfère la chaux pour la décomposition de la combinaison ammoniacale, et il détermine le degré d'acidité de la liqueur acide qui a fixé l'ammoniaque au moyen d'une dissolution étendue et titrée de potasse ou de soude caustique.

§ 4. Proportion d'azote contenu dans les principaux aliments de l'homme et des animaux.

Le dosage de l'azote de la plupart des matières alimentaires analysées depuis quelques années a été exécuté par le procédé de M. Péligot. Ainsi, ce chimiste a examiné quatorze variétés de blé et a résumé dans le tableau suivant les résultats qu'il a obtenus :

	Gluten et albumine pour 100.
Blé blanc de Flandre	10,7
Blé Hardy-White	12,5
Blé touselle blanche de Provence	9,9
Blé d'Odessa	14,3
Blé Hérisson	11,7
Blé poulard roux	16,6
» bleu conique	15,6
Blé mitadin du midi	16,0
Blé de Pologne	21,5
Blé de Banat	13,4
Blé d'Espagne	10,7
Blé d'Égypte	20,6
Blé de Tangarock	13,6

J'ai, de mon côté, analysé un grand nombre de substances alimentaires, et je donne dans le tableau qui suit les quantités de matières azotées fournies par l'expérience :

	Matières azotées.
Blé dur et blé tendre (moyenne)	14,40
Riz	7,80
Orge	10,65
Avoine	11,25
Seigle	8,79
Maïs	9,90
Haricots blancs ordinaires	22,75
Pois secs ordinaires	21,67
Pois verts très tendres, desséchés	38,35
» plus avancés, desséchés	34,48
» mûrs, desséchés	27,43
Fèves	24,21
Lentilles	29,05
Pois chiches	21,77
Lupins	38,35

Je rapproche des résultats qui précèdent d'autres renseignements fournis par divers expérimentateurs :

DÉSIGNATION.	Albumine, légumine et caséine.	Azote.	Équivalents nutritifs déduits de l'azote.
Foin de prairie	7,2	1,15	100
Regain de foin	12,4	1,98	58
Trèfle rouge en fleurs, fané	10,6	1,70	67
Luzerne en fleurs, fanée	12,0	1,92	60
Paille de froment (Alsace)	1,9	0,30	383
Paille d'avoine (Alsace)	1,9	0,30	383
Feuilles de betterave	2,6	0,42	274
Feuilles de maïs	6,2	1,00	115
Carotte	1,9	0,30	383
Pomme de terre jaune	2,5	0,40	287
Navets blancs	0,8	0,13	884
Panais	1,6	0,25	460
Potiron	1,3	0,21	548
Blé rouge	12,3	1,97	58
Blé poulard	15,6	2,50	46
Farine de blé tendre	14,2	2,28	50
Seigle	8,9	1,42	81
Orge d'hiver	13,4	2,14	54
Maïs (Alsace)	12,5	2,00	58
Sorgho	10,6	1,70	67
Millet	20,6	3,30	35
Avoine	11,9	1,90	61
Riz	7,5	1,20	96
Sarrasin	13,1	2,00	58
Fèves de marais	24,4	3,90	29
Féverolles	31,9	5,11	23
Haricots blancs	26,9	4,30	27
Doliques	20,3	3,25	35
Pois jaunes	23,9	3,83	30
Lentilles	25,0	4,00	29
Vesce	27,3	4,37	26
Glands secs décortiqués	5,0	0,80	144
Graine de lin	20,5	3,28	35
Chènevis	16,3	2,60	44
Tourteau de lin	32,7	5,20	22
Tourteau de colza	30,7	4,92	23
Tourteau de pavot (Alsace)	33,5	5,36	21
Tourteau d'œillette (Artois)	37,8	6,05	19
Tourteau d'arachis	52,1	8,33	14

On trouvera dans le tableau suivant le classement des

pains distribués aux soldats des puissances européennes d'après la quantité d'azote qu'ils contiennent :

PROVENANCE.	100 de pain desséchés à 120°, contiennent :	
	Azote.	Matières azotées calculées.
	gr	gr
Pain de munition de Paris	2,26	14,69
— du grand-duché de Bade	2,24	14,56
— du Piémont	2,19	14,23
— de Hollande	2,07	13,45
— d'Autriche	1,58	10,27
— de Francfort	1,44	9,36
— de Bavière	1,32	8,73
— de Prusse	1,12	7,28

M. Reiset a examiné si les quantités alimentaires du blé sont en rapport soit avec la densité, soit avec le poids apparent. Pour cela, il a dosé directement l'azote et il a établi par le calcul la richesse des blés en gluten et en albumine, comme on le voit dans le tableau ci-après :

NOMS DES BLÉS.	Densité.	Poids de l'hectolitre.	Azote pour 100.	Gluten ou albumine pour 100.
Poulard demi-tendre	1,290	73,960	1,71	10,68
Blé blanc anglais tendre	1,347	76,740	1,88	11,75
— d'Écorchebœuf	1,350	74,880	2,03	12,68
— anglais	1,358	79,160	1,97	12,31
— de la Charmoise	1,350	77,420	1,87	11,68
— blanc de Russie	1,378	81,600	2,03	12,68
— Hérisson	1,380	79,560	2,87	17,93
— Richelle de Naples	1,381	80,110	2,23	13,93
— Victoria	1,381	74,540	2,45	15,31
— Xérès très dur	1,384	80,360	1,94	12,12
— rouge de Russie	1,385	79,500	1,93	12,06
— de Pontlevoy	1,388	77,500	2,00	12,50
— Triménia barbu de Sicile	1,390	80,300	2,20	13,75
— Géant de Sainte-Hélène	1,391	79,980	2,09	13,05
— Richelle de Grignon	1,396	80,580	1,99	12,44
— Albert	1,398	81,530	2,15	13,43
— de Pologne très dur	1,407	74,620	2,61	16,31

On remarque, en parcourant ce tableau, que la proportion d'azote a varié de 1,71 à 2,87 pour 100, ou de 10,63 à 17,93 de gluten, et qu'il n'existe aucune relation entre le poids apparent des diverses espèces de blés examinés et leur richesse en matières azotées. Ainsi, le blé blanc de Russie, dont le poids apparent est de 816,0, contient autant d'azote que celui qui a été récolté à Écorchebœuf, qui est un des plus légers. Le blé de Pologne, qui est un des plus riches en gluten, ne pèse que 746,0.

S'il n'existe aucune relation entre le poids des blés et leur valeur nutritive, on observe, au contraire, que la densité des blés augmente assez généralement avec la proportion de matière azotée. Ainsi, la densité 1,290 correspond à 10,68 de gluten et la densité 1,407 à 16,81. On pourrait cependant citer quelques exceptions.

Les blés durs et glacés présentent les plus fortes densités; aussi contiennent-ils beaucoup plus de gluten que les blés tendres.

On remarque aussi que les blés les plus riches en gluten et les plus denses sont également ceux qui fournissent le plus de cendres.

M. Reiset pense que l'on devrait prendre pour base du prix des blés leur richesse en gluten; on payerait alors 25 francs ou 15fr,37 les 100 kilogrammes d'un blé, suivant qu'il contiendrait 15,51 de gluten, comme le blé Hérisson, ou 9,54, comme certaines espèces de blé anglais.

Le dosage de l'azote contenu dans les matières alimentaires offre le plus grand intérêt et doit être fait avec exactitude; en effet, si la valeur nutritive des aliments n'est pas représentée seulement par les matières azotées qu'ils renferment, il faut reconnaître cependant que le rôle de celles-ci dans l'alimentation est extrêmement important, et que

les animaux soumis à un régime d'aliments non azotés finissent par mourir.

Les matières albuminoïdes que l'on rencontre dans les aliments, comme les céréales et les légumineuses, ont des caractères physiques différents, mais présentent sensiblement la même composition chimique. La proportion de l'azote y est de 16 pour 100, et, par conséquent, le chiffre de l'azote fourni par l'expérience donne, par un simple calcul, la quantité de matière azotée. Dans l'analyse des blés, il est toujours utile de séparer le gluten par le lavage, afin de pouvoir en examiner les caractères physiques. En effet, si les blés occupent le premier rang parmi les substances alimentaires, si les autres céréales leur sont inférieures, surtout au point de vue de la panification, ils doivent cet avantage au gluten.

MM. Payen et Boussingault ont publié, il y a plusieurs années, des recherches très importantes sur la valeur comparée des engrais. Quoique les fumiers contiennent des substances minérales indispensables au développement des végétaux, il faut bien admettre que la matière azotée est l'élément le plus important. Nous empruntons les résultats suivants au tableau de la valeur comparée des engrais dressé par M. Boussingault :

DÉSIGNATION.	Eau pour 100.	Azote dans 100 de matière	
		Sèche.	Non desséchée.
Fumier de ferme	79,0	2,00	0,41
— d'écurie	60,6	2,08	0,79
— du Jardin des Plantes	58,5	1,29	0,53
— de Grignon	70,5	2,45	0,72
— de la ménagerie	66,8	1,60	0,53
— moyen	66,7	1,87	0,60
Paille de froment	19,3	0,30	0,24
— de seigle	12,2	0,20	0,17
— d'orge	11,0	0,26	0,23
— de pois	8,5	1,95	1,79
— de lentille	9,2	1,12	1,01
Fanes de colza	12,8	0,86	0,75
Feuilles de carotte	70,9	2,94	0,85
Tourraillons d'orge	6,0	4,90	4,51
Graines de lupin	10,5	4,35	3,49
Pulpe de betterave	70,0	1,26	0,38
Marc de raisin	48,2	3,31	1,17
Tourteau de lin	13,4	6,00	5,20
— de colza	10,5	5,50	4,92
— d'arachis	6,6	8,89	8,38
— de pavot	6,0	5,70	5,36
Excréments de vache	85,9	2,30	0,32
Urine de vache	88,3	3,80	0,44
Excréments de cheval	75,3	2,21	0,55
Urine de cheval	79,1	12,50	2,61
Urine de porc	97,9	11,00	0,23
Excréments de mouton	57,6	1,70	0,72
— de pigeon	61,8	9,12	3,48
— de l'homme	73,3	1,48	0,40
Urine de l'homme	93,3	21,64	1,45
Engrais flamands	»	»	0,20
Poudrette de Montfaucon	41,4	2,67	1,56
— de Bercy, 1847	13,6	2,29	1,98
Chair musculaire	8,5	14,25	13,04
Sang liquide	81,0	15,58	2,95
Chiffons de laine	11,3	20,26	17,98
Guano du Pérou	25,6	7,42	5,52
Terreau végétal	»	2,90	»

§ 5. Dosage de l'oxygène naissant ou ozonisé.

M. Houzeau a proposé récemment une nouvelle méthode oxymétrique pour déceler la présence de l'oxygène actif ou

oxygène électrisé. Elle est fondée sur la propriété qu'a ce gaz de déplacer l'iode de l'iodure de potassium neutre et d'oxyder le potassium.

L'appareil dont il se sert est composé de deux tubes de 15 à 20 centimètres cubes de capacité qui communiquent entre eux par un tube recourbé. On met dans le premier tube 3 centimètres cubes d'eau pure colorée par 8 à 10 gouttes de tournesol *rouge vineux stable ;* et l'on introduit dans le second 3 centimètres cubes d'une dissolution d'iodure de potassium neutre, contenant 1 pour 100 de ce sel, que l'on colore également par 10 gouttes du même tournesol. Lorsque le gaz que l'on examine contient de l'oxygène naissant ou ozonisé, la teinte du liquide contenu dans le premier tube ne change pas, tandis que le liquide ioduré passe d'abord au brun violacé, puis au vert bleu. Si l'oxygène actif renfermait un principe acide pouvant neutraliser la potasse produite, le changement de couleur n'aurait pas lieu, mais le tournesol témoin, non ioduré, passerait au rouge pelure d'oignon. Il bleuirait, au contraire, si le gaz était mêlé avec un alcali.

Le dosage de l'oxygène ozonisé comprend trois opérations :

1° On introduit dans deux tubes de Will une pipette de 10 centimètres cubes d'acide sulfurique titré contenant $0^{gr},0061$ d'acide monohydraté, pouvant saturer $0^{gr},0059$ de potasse, équivalant à $0^{gr},0010$ d'oxygène actif, et l'on y ajoute 1 centimètre cube d'une dissolution d'iodure de potassinm neutre contenant au plus $0^{gr},020$ de ce sel. Dans ces conditions l'absorption de l'oxygène actif est instantanée.

2° Lorsque l'opération est terminée, on verse dans un petit ballon la liqueur acide des tubes à boules et les eaux de lavage, on fait bouillir jusqu'à ce qu'elle ne conserve plus qu'une teinte jaunâtre très faible.

3° La dissolution acide iodurée est versée ensuite dans un

verre, puis l'on procède au titrage. La détermination de l'alcali formé par l'oxygène ozonisé se fait par la méthode alcalimétrique de Gay-Lussac, qui a été si heureusement appliquée par M. Péligot au dosage de l'ammoniaque. La différence entre le titre trouvé après l'expérience et celui observé avant l'opération donne la quantité de potasse mise en liberté et, par conséquent, la proportion correspondante d'oxygène ozonisé.

Dans cette expérience l'oxygène ozonisé est absorbé en totalité par l'iodure de potassium neutre.

L'acide sulfurique convenablement étendu ne réagit pas sur une dissolution d'iodure de potassium également étendue. Par conséquent le changement de titre de l'acide normal est dû à la potasse qui s'est formée sous l'influence de l'oxygène ozonisé. Cette réaction est représentée par la formule :

$$KI + O = KO + I.$$

M. Houzeau assure que dans ces conditions il ne se produit pas d'iodate de potasse.

CHAPITRE XXV.

SACCHARIMÉTRIE.

ARTICLE PREMIER. — SUCRE DE CANNE. — GLYCOSE. — SUCRE DE RAISIN. — SUCRE D'AMIDON. — SUCRE DE LAIT.

On désigne sous le nom de *sucres* les substances qui ont la propriété d'éprouver la fermentation alcoolique, c'est-à-dire de se convertir par l'action des ferments en alcool et en acide carbonique.

On connaît quatre espèces principales de sucre : le sucre cristallisable, le sucre incristallisable, le glycose et le sucre de lait.

Le *sucre cristallisable*, $C^{12}H^{11}O^{11}$, que l'on rencontre particulièrement dans la canne à sucre et dans la betterave, est solide, blanc, d'une saveur douce caractéristique et cristallise en prismes rhomboïdaux. Son poids spécifique égale 1,60. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool faible, à peine soluble dans l'alcool anhydre. Il fond à 180 degrés. Si on le fait bouillir dans l'eau, il se convertit en glycose et en sucre incristallisable.

La plupart des acides transforment rapidement le sucre de canne en glycose.

D'après quelques chimistes, le sucre de canne ne fermente qu'après s'être converti en glycose. Il peut éprouver, en présence des ferments, quatre espèces de fermentations : la fermentation alcoolique, la fermentation visqueuse, la fermentation lactique et la fermentation butyrique.

Le sucre de canne n'est pas précipité par l'acétate de plomb, et l'on sait que cette propriété est mise à profit par les chimistes pour les séparer de la plupart des substances organiques.

La dissolution de sucre de canne n'est pas colorée en jaune ou en brun par la potasse, et ne réduit pas le tartrate de cuivre et de potasse.

Le *sucre incristallisable* ou sucre de fruits, $C^{12}H^{12}O^{12}$, se rencontre particulièrement dans les fruits, tels que les raisins, les groseilles, les prunes, les cerises, etc. On le trouve aussi dans le miel, dans la mélasse, et il se produit en traitant le glycose et le sucre de canne par les acides.

Ce sucre dévie vers la gauche le plan de polarisation. Lorsqu'on fait évaporer avec précaution une dissolution aqueuse de sucre incristallisable, on obtient par le refroidissement de petits grains cristallins, qui diffèrent du sucre qui les a produits par leur composition et par quelques-

unes de leurs propriétés. En effet, le sucre cristallisé est formé de $C^{12}H^{14}O^{14}$, et il dévie vers la droite la lumière polarisée, comme le sucre de canne; mais on a observé que celui-ci, traité par les acides, dévie la lumière polarisée à gauche, tandis que le sucre de raisin cristallisé, traité également par les acides, persiste à dévier la lumière vers la droite.

La plupart des chimistes admettent que le sucre de tous les fruits ne forme qu'une variété; mais ce fait n'a pas été démontré par l'expérience.

Le *glycose* ou *sucre de raisin*, $C^{12}H^{14}O^{14}$, semble former plusieurs variétés; ainsi le glycose cristallisé, préparé avec le sucre de canne et l'acide sulfurique, résiste moins longtemps que le sucre d'amidon à l'action des acides. Leur pouvoir rotatoire n'est pas le même; en effet, M. Jacquelin a reconnu que le glycose obtenu avec l'acide oxalique possède un pouvoir rotatoire double de celui du sucre de diabète et du sucre de fécule. Cependant on réunit généralement, sous le nom de glycose, tous les produits sucrés cristallisés en grains ou en mamelons.

Le glycose est très répandu dans l'organisation végétale; on le rencontre, en effet, dans les fruits, dans le miel et dans les sucs sucrés des fleurs. Le sang et le foie des animaux en renferment également; l'urine des diabétiques peut en contenir jusqu'à 10 pour 100. Le glycose peut être produit artificiellement, en traitant par les acides et la diastase certaines substances neutres, telles que la cellulose, l'amidon, le sucre de canne, etc.

Le glycose cristallisé en petites masses mamelonnées a une saveur sucrée moins prononcée que celle du sucre de canne, se liquéfie à 100 degrés, perd 2 équivalents d'eau et se transforme en sucre de fruits ou sucre incristallisable, $C^{12}H^{12}O^{12}$. Il est soluble dans 2 parties et demie d'eau,

dans 60 parties d'alcool anhydre et dans 6 parties d'alcool à 85 centièmes.

Le glycose dissous dans l'eau prend une coloration brune sous l'influence de la potasse, et réduit facilement, à la température de 100 degrés, le tartrate de cuivre et de potasse. Ces deux caractères servent à distinguer le sucre de canne du glycose ; la dernière réaction, observée pour la première fois par Trommer, a été le point de départ d'un procédé ingénieux imaginé par M. Barreswil pour le dosage des sucres.

Le *sucre de lait*, $C^{24}H^{24}O^{24}$, que l'on trouve dans le lait des mammifères, cristallise en prismes terminés par une pyramide quadrangulaire ; il est blanc, dur, demi-transparent, a une saveur douce et agréable. Sa densité égale 1,54. Il est soluble dans 6 parties d'eau froide, et insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Les acides étendus le changent en glycose. Le sucre de lait dévie la lumière polarisée à droite ; il éprouve la fermentation alcoolique à la température de 40 à 50 degrés.

Les oxydes métalliques qui cèdent facilement une partie de leur oxygène, convertissent le sucre de lait en acide formique. Le sucre de lait prend une teinte d'un jaune brun lorsqu'on le chauffe avec la potasse ; il réduit les sels de cuivre à la température de 100 degrés, et donne un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre, qui devient rouge par l'action prolongée de la chaleur. On peut, en s'appuyant sur cette réaction, déterminer exactement, comme nous le dirons plus loin, la proportion de sucre contenue dans le lait.

ARTICLE II. — DOSAGE DU SUCRE.

On emploie plusieurs procédés pour le dosage du sucre de canne, du glycose et du sucre de lait ; ceux de MM. Bar-

reswil, Payen, Péligot et Clerget fournissent de bons résultats.

§ 1. Procédé de M. Barreswil.

Le procédé saccharimétrique de M. Barreswil repose sur la propriété, que possède le glycose, de réduire à l'état de protoxyde de cuivre, à la température de l'ébullition, les sels de bioxyde de cuivre en dissolution dans la potasse. Cette réduction ne s'opère sous l'influence du sucre de canne que lorsqu'on l'a converti préalablement en glycose par l'action des acides.

Trommer avait fait usage de cette réaction pour distinguer le glycose du sucre de canne, et M. Barreswil l'a mise à profit pour déterminer la quantité de glycose et de sucre cristallisable dans un mélange de ces deux corps, comme dans les sucres bruts du commerce et dans le jus de betterave.

La quantité de bioxyde de cuivre qui est réduite est proportionnelle au poids du sucre employé. Nous verrons plus loin que, d'après les expériences de M. Fehling, un équivalent de glycose correspond à 10 équivalents de sulfate de cuivre.

On prépare la liqueur saccharimétrique d'après la formule suivante :

Crème de tartre pulvérisée.............	50	grammes.
Carbonate de soude....................	40	—
Sulfate de cuivre cristallisé et pulvérisé....	30	—
Potasse caustique.....................	40	—

On dissout la crème de tartre dans $\frac{1}{3}$ de litre d'eau, on y ajoute le carbonate de soude et l'on fait bouillir, puis on y introduit le sulfate de cuivre et l'on fait bouillir de nouveau. Après le refroidissement, on y verse la potasse

dissoute dans $\frac{1}{4}$ de litre d'eau, enfin on ajoute assez d'eau pour former 1 litre et l'on porte la liqueur à l'ébullition une troisième fois. On obtient ainsi un liquide d'un bleu intense qui, étant filtré, reste limpide pendant assez longtemps, pourvu qu'on le conserve dans un endroit obscur et dans un flacon violet.

Après avoir préparé la liqueur d'épreuve, on en fixe le titre; pour cela on recherche combien il faut de sucre candi pur et sec dissous dans l'eau et modifié par quelques gouttes d'acide sulfurique pour décolorer à chaud un volume connu de cette liqueur.

Le dosage du sucre se fait à peu près comme un essai alcalimétrique par la méthode de Gay-Lussac. On prend avec une pipette 20 centimètres cubes de liqueur d'épreuve que l'on verse dans une capsule de porcelaine, ou mieux encore dans un petit ballon de verre, et l'on y ajoute 12 ou 15 grammes d'une dissolution concentrée de potasse caustique, afin d'augmenter la densité du liquide et de rendre plus facile la précipitation du protoxyde de cuivre. D'un autre côté, on remplit jusqu'au zéro une burette graduée de dissolution sucrée que l'on fait couler goutte à goutte dans la liqueur cupro-potassique bouillante. Celle-ci se trouble aussitôt et l'on voit apparaître un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre; puis en chauffant plus longtemps, le dépôt présente différentes teintes et enfin il devient rouge et gagne assez rapidement le fond du ballon. On continue à verser la solution de sucre jusqu'à ce que la liqueur bleue, observée de bas en haut, dans le ballon, soit entièrement décolorée. Elle devient jaune d'abord, puis brune, si on y ajoute un excès de glycose. Il est important de saisir exactement le moment où le protoxyde de cuivre est entièrement précipité, et on ne peut y parvenir qu'en observant attentivement la décoloration de la liqueur et la

cessation du précipité; mais on distingue difficilement ce dernier caractère.

Lorsque l'opération est terminée, on note le nombre de divisions qu'il a fallu employer, et, à l'aide d'une proportion, on trouve le poids du sucre contenu dans la liqueur sucrée examinée. Ainsi, supposons que 20 centimètres cubes de liqueur cuivrique soient décolorés par $0^{gr},100$ de glycose et que l'on ait employé dans l'essai 10 centimètres cubes de dissolution sucrée, on aura la quantité de sucre contenue dans 1000 centimètres cubes de ce liquide par la proportion :

$$10^{cc} : 0^{gr},100 :: 1000^{cc} : x \ldots x = 10^{gr} \text{ de sucre.}$$

Lorsque le liquide sucré contient en même temps du sucre cristallisable et du glycose, deux opérations sont nécessaires. Dans le premier essai, on détermine la quantité de glycose par le procédé précédent, après avoir dissous le mélange des deux sucres dans un volume connu d'eau. Le glycose pouvant seul réduire la solution cupro-potassique, il est évident que le volume de liqueur décolorée en fera connaître la proportion. Dans le second essai, on fait bouillir une portion du liquide sucré avec l'acide sulfurique, afin de convertir en glycose tout le sucre cristallisable, on fait un autre dosage et on obtient ainsi le poids total du glycose que le liquide contient. En retranchant le résultat fourni par le premier essai de celui qu'on a obtenu dans le second, on trouvera la proportion de sucre cristallisable.

Le procédé de M. Barreswil est très simple et fournit dans la plupart des cas des résultats parfaitement exacts. Il a été soumis, depuis une douzaine d'années, à de nombreuses épreuves, et toutes les fois qu'il a été convenablement employé, il a donné des indications très satisfaisantes. Lorsque les liqueurs sucrées ne contiennent que du sucre

cristallisable ou du glycose, on en détermine exactement la proportion, mais quand on opère sur un mélange de ces deux sucres, le procédé est moins précis.

Ce moyen n'est véritablement applicable qu'aux dissolutions de sucre cristallisable et de glycose purs. Si la liqueur à essayer contient des produits qui se comportent comme le glycose, tels que l'acide arsénieux, le sucre de lait, la dextrine, l'acide urique et un grand nombre d'autres matières organiques, le dosage du sucre devient impossible dans ces conditions.

Des personnes peu habituées aux manipulations chimiques ont singulièrement abusé de ce procédé dans la recherche du sucre. Aussi M. Barreswil a-t-il cru devoir déclarer récemment que le réactif proposé par lui pour reconnaître et pour doser cette substance, n'a pas une valeur absolue. C'est, dit-il, un réactif comme tous ceux de la chimie qui, dans certains cas déterminés, suffisent pour caractériser une substance et qui, dans d'autres, ne sont qu'un indice important ayant besoin de confirmation.

On ne doit pas oublier, lorsqu'on emploie ce réactif, qu'un grand nombre de corps peuvent réduire le tartrate cupro-potassique; tous les corps réducteurs sont dans ce cas, tels que l'acide sulfureux, l'acide arsénieux, les sulfites, les hyposulfites, l'aldéhyde, le chloroforme, la salicine, l'acide urique, etc. Ces corps réduisent l'oxyde de cuivre même en présence d'un excès de potasse caustique, et, lorsque l'alcali est saturé partiellement par un acide quelconque, la réduction devient très facile sous l'influence d'un grand nombre de matières organiques.

Malgré ces observations, nous pensons que le procédé de M. Barreswil, mieux étudié et plus sagement employé, est appelé à rendre de grands services à la science et à l'industrie.

M. Fehling a fait, il y a quelques années, plusieurs expériences pour déterminer exactement les proportions de glycose et de sulfate de cuivre qui se détruisent réciproquement, et il a reconnu qu'un équivalent de glycose réduit 10 équivalents de sulfate de cuivre. Ainsi, 5 grammes de sucre correspondent à 34,64 de sulfate de cuivre. Par conséquent, si l'on dissout dans 1 litre d'eau cette quantité de sel de cuivre, 100 centimètres cubes de liqueur cuivrique représenteront 0gr,5 de glycose.

M. Fehling ayant observé que la liqueur proposée par M. Barreswil se décompose rapidement sous l'influence des rayons solaires, et qu'elle ne se conserve pas longtemps à la lumière diffuse, en a préparé une autre, qui n'éprouve pas de décomposition par l'action de la lumière et de la chaleur, ou qui du moins se conserve beaucoup plus longtemps que la précédente.

Pour préparer cette liqueur cuivrique, on prend :

A.	Sulfate de cuivre pur et cristallisé.	40	grammes.
	Eau distillée.................	160	—
B.	Soude caustique..............	130	—
	Tartrate neutre de potasse.......	160	—
	Eau distillée.................	600	—

On dissout le sulfate de cuivre dans 160 grammes d'eau, la soude caustique et le tartrate neutre de potasse dans 600 grammes de ce liquide, on mêle les deux dissolutions et on y ajoute une quantité suffisante d'eau pour former 1154,4 centimètres cubes de liqueur à 15 degrés.

20 centimètres cubes de cette liqueur sont, d'après mes expériences, entièrement décolorés par 0gr,096 de glycose.

Pour doser le sucre contenu dans un liquide, M. Fehling prend une certaine quantité de celui-ci, qu'il étend de 10 ou 12 fois son volume d'eau, de manière que la liqueur renferme autant que possible 1 pour 100 de sucre. Pour le

jus de raisin, par exemple, il en pèse 10 grammes avec lesquels il forme 200 centimètres cubes de dissolution.

D'un autre côté, il mesure 10 centimètres cubes de liqueur cupro-potassique qu'il étend de 40 centimètres cubes d'eau, il porte à l'ébullition, et il y ajoute la dissolution de sucre jusqu'à ce que tout le sel de cuivre soit réduit. On s'assure, du reste, que tout le cuivre a été précipité, en ajoutant une goutte de ferrocyanure de potassium à la liqueur neutralisée par l'acide chlorhydrique.

La quantité de sucre est en raison inverse du volume du liquide employé. Il faut tenir compte, bien entendu, dans le calcul, de l'eau ajoutée pour étendre la solution sucrée.

Le procédé de M. Barreswil diffère de la plupart des procédés volumétriques, en ce que l'on verse la liqueur à essayer dans la dissolution titrée. On comprend qu'il faut dissoudre d'abord la matière sucrée, et donner à la solution un volume déterminé.

On peut, à l'aide de ce procédé, doser le sucre que renferment les fruits et les jus sucrés. Il est particulièrement utile pour apprécier la proportion de sucre contenue dans le moût de raisins, dans le jus de la canne à sucre, des betteraves, dans le vin, dans la bière, etc. Nous ferons connaître, dans la saccharimétrie optique, les précautions qu'il faut prendre pour ces divers dosages.

Lorsqu'une dissolution contient à la fois du glycose et du sucre cristallisable, on les fait bouillir préalablement avec une petite quantité d'acide sulfurique. 5 décigrammes environ suffisent pour 20 ou 25 centimètres cubes de jus sucré. Dans le calcul, on devra se rappeler que 100 parties de sucre de fruits, $C^{12}H^{12}O^{12}$, correspondent à 95 parties de sucre cristallisable, $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Nous verrons plus loin comment cette méthode peut être appliquée au dosage de l'amidon et du sucre de lait.

§ 2. Procédé de M. Payen.

L'industrie applique depuis longtemps déjà un procédé de M. Payen pour le dosage du sucre, qui repose sur l'insolubilité des cristaux de sucre dans l'alcool saturé de cette substance, tandis que les matières étrangères, comme le glycose, la mélasse, le sucre incristallisable, etc., se dissolvent dans ce liquide. Nous décrirons ce procédé d'une manière succincte.

La liqueur d'épreuve nécessaire pour cet essai se compose de :

Alcool à 85 degrés...........	1000 centimètres cubes.
Acide acétique à 8 degrés......	50 centimètres cubes.
Sucre blanc, sec et pulvérisé....	50 grammes.

On ajoute l'acide acétique à l'alcool, puis on y fait dissoudre le sucre.

La liqueur est ainsi saturée de sucre à la température de 12 degrés ; mais pour que la saturation soit toujours complète, quels que soient les changements de température, M. Payen suspend dans toute la hauteur du vase qui contient cette solution des cristaux de sucre candi blanc. On comprend que ce liquide ne peut pas dissoudre le sucre cristallisable, puisqu'il en est saturé.

Pour faire cet essai, on pèse 10 grammes de sucre que l'on divise légèrement dans un mortier sans briser les cristaux, on les introduit ensuite dans un tube d'environ 30 centimètres de longueur et de 15 millimètres de diamètre, et on y ajoute 10 centimètres cubes d'alcool anhydre pour enlever l'eau que contiennent les sucres bruts ; après avoir agité, on laisse déposer et l'on décante ; puis on verse dans le tube environ 50 centimètres cubes de liqueur d'épreuve, on agite encore, on laisse reposer et on décante une seconde fois. On répète cette opération deux

ou trois fois pour enlever aux cristaux de sucre toutes les substances étrangères qu'ils renferment. On fait enfin un second lavage avec de l'alcool à 96 degrés, pour enlever le liquide saturé de sucre que les cristaux retiennent. On recueille alors le sucre sur un filtre, on le dessèche et on le pèse.

La différence entre la première pesée et la seconde donne la proportion d'eau et de matières étrangères solubles qui se trouvent dans le sucre brut.

On pourrait déterminer le poids des substances insolubles en dissolvant le sucre dans l'alcool à 60 degrés, filtrant et pesant le résidu desséché.

§ 3. Procédé de M. Péligot.

Le procédé saccharimétrique de M. Péligot est basé sur l'action essentiellement différente que les alcalis exercent sur le sucre cristallisable et sur le glycose.

Le sucre de canne s'unit avec les alcalis et forme des combinaisons en proportions définies, dont on peut retirer le sucre sans qu'il ait subi la moindre altération. M. Péligot a décrit plusieurs de ces composés. Il a fait voir que, lorsqu'on ajoute de l'alcool à une dissolution de chaux et de sucre, il se produit un précipité blanc qui, par la dessiccation, se transforme en une masse cassante, résiniforme. Ce corps, quoique amorphe, présente toujours la même composition ; il renferme 14 pour 100 de chaux, et est représenté par la formule :

$$C^{12}H^{11}O^{11}, CaO.$$

Ce composé est très soluble dans l'eau et se coagule entièrement comme l'albumine lorsqu'on le dissout dans l'eau et qu'on chauffe la dissolution. M. Péligot, qui a étudié ce curieux phénomène, a constaté que le saccharate de

chaux, qui se précipite ainsi par l'action de la chaleur, n'a pas la composition de celui qui existe en dissolution dans le liquide. L'analyse de ce saccharate insoluble a conduit à la formule :

$$C^{12}H^{11}O^{11}, 3CaO.$$

Il contient donc 32,9 pour 100 de chaux.

La quantité de chaux qui se dissout dans un liquide sucré est proportionnelle à la densité de ce liquide. Le tableau suivant représente la composition et la densité de la liqueur sucrée, les quantités de chaux et de sucre contenues dans 100 parties de résidu.

Sucre dissous dans 100 d'eau.	Densité du liquide sucré.	Densité du liquide sucré saturé de chaux.	100 de résidu sec contiennent :	
			Chaux.	Sucre.
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
37,5	1,116	1,175	20,8	79,2
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
32,5	1,103	1,159	20,3	79,7
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
27,5	1,089	1,139	19,9	80,1
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
22,5	1,075	1,116	19,3	80,7
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
17,5	1,060	1,092	18,7	81,3
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
12,5	1,044	1,067	18,3	81,7
10,0	1,036	1,053	18,1	81,9
7,5	1,027	1,040	16,9	83,1
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	13,8	86,2

En examinant attentivement ce tableau, on ne peut pas admettre, suivant M. Péligot, la formation constante d'un composé, $2C^{12}H^{11}O^{11}, 3CaO$, annoncé par M. Soubeiran. On ne saurait révoquer en doute l'existence de plusieurs composés définis de sucre et de chaux, mais le composé $C^{12}H^{11}O^{11}, CaO$ paraît être le seul saccharate soluble dans

l'eau qui prenne naissance au moment où l'on met la chaux en contact avec l'eau sucrée. Une fois produite, cette combinaison dissout une nouvelle quantité de base, qui est d'autant plus grande que la solution contient plus de sucre. Le composé qui tend à se former dans cette circonstance serait, suivant M. Péligot, $C^{12}H^{11}O^{11},2CaO$; il contiendrait 24,6 pour 100 de chaux, mais l'existence de ce corps n'est que vraisemblable.

Le glycose se combine aussi avec les alcalis, mais les composés qu'il produit se détruisent en quelques instants. Il se forme des acides qui colorent la liqueur en brun et qui donnent naissance avec la potasse à des sels neutres. Cette action est très lente à la température ordinaire, mais si l'on fait bouillir la dissolution, la transformation du glycose en ces acides s'opère rapidement.

M. Péligot emploie la chaux pour les essais saccharimétriques. L'eau pure n'en dissout que $\frac{1}{1000}$ de son poids, tandis que l'eau sucrée peut en dissoudre une quantité considérable, proportionnelle au poids du sucre qu'elle renferme.

Pour faire cet essai, on dissout 10 grammes de sucre brut dans 75 centimètres cubes d'eau ; on ajoute peu à peu à cette dissolution, dans un mortier de verre ou de porcelaine, 10 grammes de chaux éteinte et pulvérisée et, après avoir broyé pendant quelques minutes, on jette le mélange sur un filtre pour séparer la chaux non dissoute ; on passe une seconde fois la liqueur à travers le filtre.

Cela fait, on prend avec une pipette graduée 10 centimètres cubes de la dissolution de saccharate de chaux, on y ajoute 3 décilitres d'eau et quelques gouttes de teinture de tournesol, puis on la sature avec une dissolution titrée d'acide sulfurique. M. Péligot prépare cette liqueur titrée avec 21 grammes d'acide sulfurique monohydraté que l'on

étend dans une quantité suffisante d'eau pour former 1 litre. On sait par expérience que 1 litre de cette liqueur sature la chaux, qui est dissoute par 50 grammes de sucre.

Pour opérer la saturation du saccharate de chaux, on remplit une burette alcalimétrique de dissolution normale d'acide sulfurique, que l'on verse ensuite goutte à goutte dans la solution alcaline jusqu'à ce que la teinte bleue du tournesol devienne rouge. On note ensuite la quantité d'acide normal qu'il a fallu employer pour obtenir la saturation ; on trouve ainsi la quantité de chaux et, par conséquent, le sucre contenu dans la dissolution de saccharate de chaux.

Lorsqu'on doit analyser les sucres bruts contenant une proportion notable de glycose, tels que les mélasses et les sucres du commerce de qualité inférieure, on procède d'abord, comme nous venons de le dire. Après ce premier essai, on introduit dans un petit ballon une partie de la dissolution de saccharate de chaux qu'on chauffe à 100 degrés pendant quelques minutes. Si la liqueur ne contient qu'une combinaison de chaux et de sucre cristallisable, elle se trouble par l'action de la chaleur, mais elle devient limpide par le refroidissement et ne se colore pas. On trouve par un second essai alcalimétrique, après le refroidissement, que son titre n'a pas varié.

Si, au contraire, le sucre essayé contient du glycose, la dissolution se colore en brun par la chaleur, et, si la proportion de glycose est considérable, il se forme un dépôt brun qui ne disparaît pas par le refroidissement. Le second essai alcalimétrique donne une quantité de chaux moins considérable que le premier, le glycose produisant avec la chaux dissoute à froid des sels neutres sur lesquels l'acide sulfurique n'agit point.

Lorsque les liquides sucrés ne contiennent que du gly-

cose, le premier essai alcalimétrique accuse à peu près la même quantité de chaux qu'avec le sucre de canne, mais, après avoir chauffé à 100 degrés, on n'y trouve plus que la quantité de chaux qu'un volume égal d'eau distillée pourrait dissoudre, et qui est saturée par 4 centimètres cubes d'acide sulfurique normal par décilitre. Mais alors la liqueur, colorée en brun, ne permet pas de saisir facilement son point de saturation.

M. Péligot recommande d'opérer sur des liqueurs marquant de 6 à 8 degrés à l'aréomètre de Baumé, comme le jus de betteraves et de canne. Si les dissolutions étaient plus concentrées, elles traverseraient difficilement le filtre; si elles étaient, au contraire, plus étendues, la chaux ne serait pas entièrement dissoute. Le poids de la chaux à employer doit être à peu près égal à celui du sucre que l'on reconnaît approximativement à l'aide de l'aréomètre de Baumé.

Le procédé saccharimétrique de M. Péligot basé, en partie, sur la formation d'un saccharate de chaux, ayant pour formule :

$$2C^{12}H^{11}O^{11}, 3CaO,$$

devra être modifié, lorsque l'incertitude qui existe encore sur les composés de chaux et de sucre aura cessé.

§ 4. Procédé de M. Clerget.

On doit à M. Biot une nouvelle méthode d'analyse des substances sucrées fondée sur les phénomènes de polarisation circulaire. Cette méthode, plus prompte et plus précise que les procédés chimiques, a été rendue entièrement pratique par la persévérance de M. Clerget, qui a su écarter les causes d'erreur qui n'avaient pas été encore suffisamment étudiées, et qui a fait usage de l'appareil si ingénieux que

M. Soleil a particulièrement appliqué aux essais saccharimétriques. Bien qu'on ne se serve pas de liqueurs titrées dans la saccharimétrie optique, nous croyons faire une chose utile en décrivant, d'une manière aussi succincte que possible la méthode, de M. Clerget, qui peut servir à la vérification des procédés chimiques.

Il serait trop long et hors de propos d'indiquer ici les principes sur lesquels est fondée la construction du saccharimètre de M. Soleil. Nous nous contenterons de dire que tous les cristaux, autres que le cube et l'octaèdre régulier, possèdent la propriété de séparer en deux un rayon de lumière qui les traverse suivant une certaine direction, et donnent naissance à deux rayons polarisés dont les plans de polarisation sont perpendiculaires entre eux.

Le spath d'Islande possède ce pouvoir à un très haut degré, mais on emploie ordinairement un petit rhombe très pur taillé en forme de prisme. Les rayons, en se réfractant, éprouvent une forte déviation avec coloration, mais l'un est plus dévié que l'autre, et ils forment ensemble un angle. En plaçant un second prisme de verre sur celui de spath, l'un des rayons est achromatisé et ramené en même temps dans une direction convenable. C'est ce qu'on appelle prisme biréfringent. L'image observée à travers ce système paraît double.

L'appareil de M. Soleil est composé de deux parties tubulaires A et B (fig. 155) (1).

La lumière pénètre en *o* par une ouverture circulaire d'environ 3 millimètres de diamètre; elle traverse dans la partie A d'abord un prisme polarisateur C′ placé en *p*, puis en *p′* une plaque de quartz C″ composée de deux demi-disques qui ont des pouvoirs rotatoires inverses,

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XXVI, p. 175. Description du saccharimètre de M. Soleil, par M. Clerget.

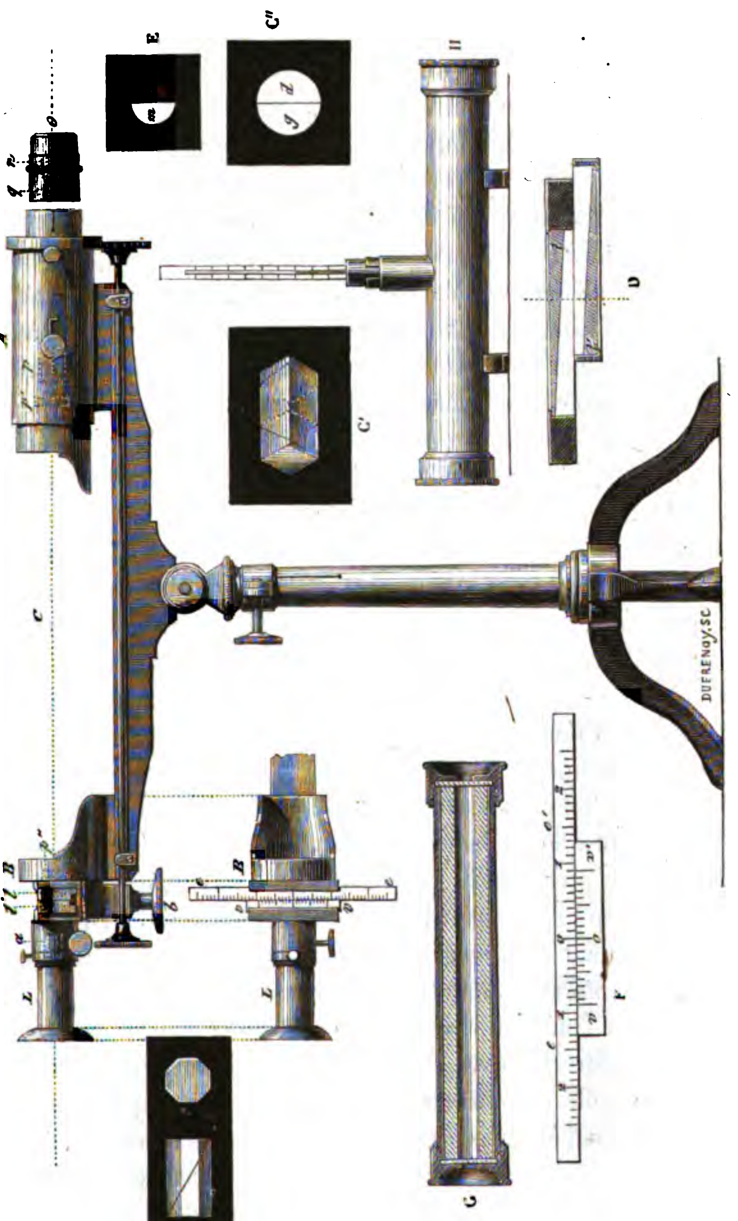


Fig. 155.

c'est-à-dire qu'ils dévient le plan de polarisation, l'un *g*, de droite à gauche, l'autre *d*, de gauche à droite.

La lumière rencontre dans la partie B en *p''* une plaque de quartz à rotation simple, puis deux lames prismatiques *ll'*, également en quartz, ayant le même pouvoir rotatoire, mais de signe contraire à celui de la plaque précédente. Ces deux lames D sont ajustées dans une coulisse de manière à pouvoir glisser l'une devant l'autre. On fait varier à volonté leur épaisseur sur le trajet du rayon de lumière polarisé à raison de leur forme et de leur opposition de base à sommet. Ce mouvement des lames s'opère à l'aide d'une crémaillère, taillée sur les montures en cuivre dont elles sont garnies, et d'un pignon correspondant au bouton *b*.

La lumière traverse en *a* un prisme biréfringent appelé *analyseur*. Ce prisme laisse voir deux images de l'ouverture *o*; il peut tourner librement sur lui-même dans le collier qui le maintient et recevoir ainsi une direction voulue, et enfin il peut y être arrêté dans une position fixe.

L'instrument se termine par une petite lunette L qui est destinée à rendre, au moyen de son pointé, la vision parfaitement distincte.

Lorsqu'on place l'œil près de l'oculaire de la lunette, on voit un disque lumineux traversé par une ligne médiane et verticale, produite par la jonction des deux quartz placés en *p'* et qui composent la plaque à double rotation. Dans l'état normal de l'instrument, les deux moitiés du disque ont une coloration uniforme.

Mais si l'on interpose en C un tube en cristal recouvert d'un cylindre de cuivre, contenant un liquide doué également d'un pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, l'uniformité de coloration entre les deux moitiés du disque lumineux est détruite, et il arrive, par exemple, qu'une moitié est rouge et l'autre bleue (fig. 155 E). Ce phénomène est dû à ce

que le pouvoir du liquide vient s'ajouter à celui de même sens de l'un des deux quartz à double rotation *p'*, et affaiblit celui de sens opposé du second quartz. Pour rendre de nouveau aux deux moitiés du disque leur teinte première et uniforme, on tourne le bouton *b* de gauche à droite, ou de droite à gauche, suivant le sens du pouvoir du liquide. Par ce mouvement, on augmente ou on diminue sur le trajet du rayon la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques *ll'*, et l'on oppose ainsi à l'influence du liquide, soit un excès du pouvoir de ces lames sur celui de la plaque fixe *p'*, soit un excès du pouvoir de cette plaque sur celui des lames.

On reconnaît le sens de la déviation et l'épaisseur du quartz employé pour neutraliser l'effet du liquide à l'aide d'une échelle *ee'* (fig. 155 F), à double graduation inverse, partant du même zéro, et d'un double vernier *vv'*, qui sont tracés sur les montures métalliques des lames et qui éprouvent un déplacement respectif, qui suit celui des lames et qui indique l'augmentation ou la diminution de la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon. Les espaces marqués par les chiffres 1 et 2 à droite et à gauche de l'échelle correspondent chacun à une marche de 1 millimètre de quartz. Ces espaces étant partagés en 10 parties égales et chacune de ces parties pouvant être subdivisée en 10, au moyen du vernier, on voit que l'on peut préciser $\frac{1}{100}$ de millimètre et rendre ainsi l'instrument très sensible.

La déviation du plan de polarisation de la lumière étant proportionnelle au titre des dissolutions et à l'étendue du trajet du rayon polarisé à travers le liquide, on comprend aisément l'emploi du saccharimètre de M. Soleil. Si la dissolution soumise à l'analyse ne contient qu'une substance active, le rapport du pouvoir rotatoire de cette substance à celui du quartz, pris comme unité de mesure, servira à

déterminer la quantité de cette même substance. L'observation doit être faite dans des tubes de longueurs déterminées.

Le diamètre des tubes est intérieurement de 1 centimètre. Ils se ferment au moyen de disques en verre à surfaces parallèles, et on détermine leur adhérence en graissant légèrement l'épaisseur du tube. On les recouvre avec des viroles en cuivre que l'on visse avec force sur les cylindres.

Les tubes sont simples (fig. 155 G) ou à tubulure latérale (fig. 155 H). Les premiers ont 20 centimètres de longueur et les seconds 22 centimètres.

Si, parmi les substances actives contenues dans une dissolution, une seule est de nature à changer son pouvoir rotatoire, la différence trouvée entre une première observation et une seconde fera connaître la quantité de la substance modifiée.

Le sucre cristallisable est dans l'une ou l'autre de ces conditions. Il a un pouvoir rotatoire de gauche à droite, et il se convertit par une réaction facile en sucre incristallisable de pouvoir inverse. Les substances qui l'accompagnent ordinairement n'éprouvent au contraire aucune modification.

Si la lumière employée pour les essais était toujours blanche et si les liquides soumis à l'observation étaient incolores, les colorations des deux demi-disques seraient facilement ramenées à la teinte sensible, mais la couleur des dissolutions et de la lumière artificielle nuit à l'observation. Aussi M. Soleil a-t-il eu la pensée d'ajouter au saccharimètre une pièce qu'il a appelée producteur des teintes sensibles, et qui est destinée à modifier avec la plus grande facilité les différentes teintes qui se produisent.

Il a ajouté en *n* un prisme de Nichol (fig. 155 J) et en *q* une lame de quartz taillée perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Ce système se place à la partie antérieure de l'instrument dans une chape, laquelle reçoit un

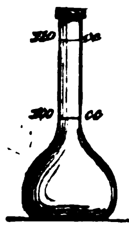
mouvement au moyen d'un engrenage, correspondant par une tige à un bouton *b*. En faisant tourner ce bouton, on obtient une série de teintes parmi lesquelles on trouve une couleur, qui neutralise à peu près la teinte du liquide, et l'on retombe par cet heureux perfectionnement dans les conditions d'un liquide incolore et d'une lumière blanche. Mais si la couleur rouge domine, ce mode de compensation devient insuffisant et il faut alors décolorer les dissolutions avant de les introduire dans le tube.

Avant de procéder à l'essai saccharimétrique, il faut s'assurer que l'instrument est bien réglé. A cet effet, on place en C un tube rempli d'eau, on fait coïncider exactement le zéro du vernier avec celui de l'échelle, et l'on observe si les deux moitiés du disque coloré présentent la même teinte. Si la teinte est différente, c'est que le prisme analyseur et le prisme polarisateur ne sont pas dans leur position normale; il faut pour cela tourner le bouton *a* jusqu'à ce que les deux moitiés du disque aient exactement la même teinte. Il faut alors reproduire la teinte sensible par un mouvement convenable du bouton *b*.

Nous allons décrire maintenant les opérations sur lesquelles repose la méthode saccharimétrique de M. Clerget:

On prépare d'abord une dissolution titrée de sucre candi sec et pur, en dissolvant 16gr,471 de cette substance dans une quantité suffisante d'eau pour former 100 centimètres cubes. On introduit ensuite la liqueur dans un tube de 20 centimètres de longueur G, et l'on fait l'observation. Cette dissolution détermine une déviation du plan de polarisation qui est compensée par 1 millimètre du quartz, c'est-à-dire que pour rétablir entre les deux moitiés du disque l'égalité de teinte, il faut tourner le bouton *b* de telle sorte que le vernier marque un déplacement de 100 divisions de l'échelle. C'est à cette donnée fondamen-

tale que l'on doit rapporter l'observation d'une substance saccharine quelconque. La quantité de sucre sera proportionnelle au nombre de divisions de l'échelle; ainsi la richesse en sucre d'une matière saccharine sera de 30 pour 100, s'il a fallu imprimer à l'instrument une marche de 30 divisions.


Fig. 156

On prépare les dissolutions dans des matras jaugés, à fond plat et à col étroit (fig. 156).

Lorsqu'elles sont troubles et très colorées, il est nécessaire de les clarifier avec quelques centimètres cubes d'acétate de plomb tribasique qui précipite les principes colorants et les corps tenus en suspension. On filtre la liqueur avant de l'observer. Certaines substances très colorées, comme la mélasse, doivent être filtrées sur le charbon animal. M. Clerget emploie, à cet effet, des tubes de verre (fig. 157) qui sont garnis à leur partie inférieure d'une double virole de cuivre *a*, retenant un feutre de laine au-dessous duquel on place un tampon de coton cardé. On adapte à l'extrémité supérieure de ces tubes des entonnoirs en fer-blanc *b*, munis d'un bouchon que l'on peut enlever à l'aide d'un fil de fer qui s'y trouve attaché. On met dans l'entonnoir une quantité de noir animal égale en volume au quart du liquide sucré que l'on veut décolorer. On mêle le noir avec une partie de la liqueur, on introduit le mé-

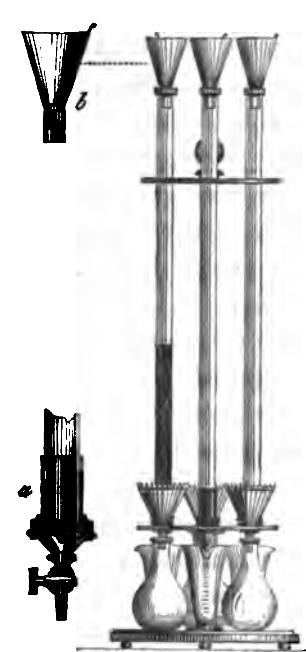


Fig 157.

lange dans le tube, on tasse la matière par secousses et l'on verse la liqueur, qui ne tarde pas à filtrer. On sépare la première partie de la filtration et on fait l'observation sur la liqueur, qui passe ensuite et qui conserve son titre primitif.

Si le sucre ne contient pas d'autres principes qui déplacent le point de polarisation, il suffit de décolorer les liquides sucrés ; mais s'il est mêlé avec d'autres principes actifs, il faut transformer le sucre cristallisable en sucre incristallisable à pouvoir rotatoire de droite à gauche, et l'on donne à cette opération le nom d'*inversion*. Voici comment on opère :

On observe d'abord au saccharimètre la liqueur rendue incolore soit par le sous-acétate de plomb, soit par le charbon animal, puis on l'introduit dans un petit matras (fig. 158) dont le col porte deux traits, l'un indiquant une capacité de 50 centimètres cubes, l'autre un volume de 55 centimètres cubes. La liqueur est versée jusqu'au niveau du premier trait, puis on ajoute jusqu'au second trait de l'acide chlorhydrique fumant. Après avoir agité le mélange, le matras qui porte un thermomètre est placé dans un bain-marie (fig. 159). On élève, à l'aide d'une lampe à alcool, la température jusqu'à 68 degrés, et l'on chauffe pendant dix minutes. Le matras est ensuite plongé dans un vase rempli d'eau froide (fig. 159), et lorsque la température du liquide est ramenée à celle de l'air ambiant, on l'observe dans un tube de 22 centimètres de longueur, au lieu de 20, pour compenser l'effet produit par l'addition

Fig. 158.

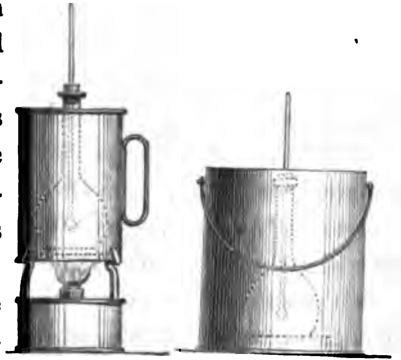


Fig. 159. Fig. 160.

de l'acide. On voit alors que pour rétablir l'égalité de teinte, il faut faire avancer le zéro du vernier vers la droite. La distance parcourue par l'index mesure la somme de l'action du sucre cristallisable avant l'inversion, et de celle du sucre incristallisable qui s'est produit par l'action de l'acide.

La température exerce sur les propriétés optiques des sucres à pouvoir rotatoire, vers la gauche, une influence très prononcée. M. Clerget a étudié la loi de cette influence et a dressé une table donnant pour chaque degré de température les sommes des rotations directe et inverse correspondant aux différents titres des dissolutions. La colonne A de cette table indique les titres croissant par centièmes, et pour les températures on a noté les influences de 10 à 35 degrés.

On détermine la température des dissolutions sucrées en se servant du tube H muni d'une tubulure verticale qui reçoit un thermomètre.

Pour comprendre l'emploi de cette table, supposons qu'une dissolution de sucre donne avant l'inversion une rotation de 60 divisions, et après avoir acidulé, la température étant de 15 degrés, une rotation de sens inverse de 15 divisions. La somme de l'inversion sera de 75 divisions. On trouvera le titre de la dissolution en cherchant le chiffre de la colonne afférente à la température de 15 degrés, qui se rapprochera le plus de la somme d'inversion de 75 divisions; on reconnaîtra ainsi que ce chiffre est 75,1, qui correspond au titre 55 porté sur la même ligne horizontale dans la colonne A.

Supposons encore qu'une dissolution de sucre marque avant l'inversion 70 divisions, et après l'inversion, à la température de 15 degrés, 30 divisions. La différence 40 exprime la valeur de l'inversion. Le chiffre le plus rapproché de 40 est 39,6 à la température de 15 degrés, et le titre cherché est de 28 pour 100.

On trouve dans la colonne B de la table le poids du sucre contenu par litre dans les dissolutions.

Table pour l'analyse des substances saccharifères.

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE :																										TITRES CHERCHÉS	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A.	par volume B.
1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1	1.64
2.8	2.8	2.8	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.5	2.5	2.5	2	3.29
4.2	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.4	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3	4.94
5.6	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.4	5.4	5.4	5.4	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.1	5.1	5,1	5.1	5.1	4	6.58
6.9	6.9	6.9	6.9	6.8	6.8	6.8	6.8	6.7	6.7	6.7	6.7	6.6	6.6	6.6	6.6	6.5	6.5	6.5	6.5	6.4	6.4	6.4	6.4	6.3	6.3	5	8.23
8.3	8.3	8.3	8.2	8.2	8.2	8.2	8.1	8.1	8.1	8.0	8.0	8.0	7.9	7.9	7.9	7.9	7.8	7.8	7.8	7.7	7.7	7.7	7.7	7.6	7.6	6	9.88
9.7	9.7	9.7	9.6	9.6	9.5	9.5	9.5	9.4	9.4	9.4	9.3	9.3	9.3	9.2	9.2	9.2	9.1	9.1	9.1	9.0	9.0	9.0	8.9	8.9	8.8	7	11.52
11.1	11.1	11.0	11.0	11.0	10.9	10.9	10.8	10.8	10.8	10.7	10.7	10.6	10.6	10.6	10.5	10.5	10.4	10.4	10.4	10.3	10.3	10.2	10.2	10.2	10.1	8	13.17
12.5	12.5	12.4	12.4	12.3	12.3	12.2	12.2	12.1	12.1	12.1	12.0	12.0	11.9	11.9	11.8	11.8	11.7	11.7	11.6	11.6	11.6	11.5	11.5	11.4	11.4	9	14.82
13.9	13.8	13.8	13.7	13.7	13.6	13.6	13.5	13.5	13.4	13.4	13.3	13.3	13.2	13.2	13.1	13.1	13.0	13.0	12.9	12.9	12.8	12.8	12.7	12.7	12.6	10	16.47
15.3	15.2	15.2	15.1	15.1	15.0	15.0	14.9	14.8	14.8	14.7	14.7	14.6	14.6	14.5	14.5	14.4	14.3	14.3	14.2	14.2	14.1	14.1	14.0	14.0	13.9	11	18.11
16.7	16.6	16.6	16.5	16.4	16.4	16.3	16.3	16.2	16.1	16.1	16.0	16.0	15.9	15.8	15.8	15.7	15.7	15.6	15.5	15.5	15.4	15.4	15.3	15.2	15.2	12	19.76
18.1	18.0	17.9	17.9	17.8	17.5	17.7	17.6	17.5	17.5	17.4	17.3	17.3	17.2	17.2	17.1	17.0	17.0	16.9	16.8	16.8	16.7	16.6	16.6	16.5	16.4	13	21.41
19.5	19.4	19.3	19.2	19.2	19.1	19.0	19.0	18.9	18.8	18.8	18.7	18.6	18.5	18.5	18.4	18.3	18.3	18.2	18.1	18.1	18.0	17.9	17.8	17.8	17.7	14	23.05
20.8	20.8	20.7	20.6	20.5	20.5	20.4	20.3	20.2	20.2	20.1	20.0	19.9	19.9	19.8	19.7	19.6	19.6	19.5	19.4	19.3	19.3	19.2	19.1	19.0	19.0	15	24.70
22.2	22.2	22.1	22.0	21.9	21.8	21.8	21.7	21.6	21.5	21.4	21.4	21.3	21.2	21.1	21.0	21.0	20.9	20.8	20.7	20.6	20.6	20.5	20.4	20.3	20.2	16	26.35
23.6	23.5	23.5	23.4	23.3	23.2	23.1	23.0	22.9	22.9	22.8	22.7	22.6	22.5	22.4	22.3	22.3	22.2	22.1	22.0	21.9	21.8	21.7	21.7	21.6	21.5	17	28.00
25.0	24.9	24.8	24.7	24.7	24.6	24.5	24.4	24.3	24.2	24.1	24.0	23.9	23.8	23.8	23.7	23.6	23.5	23.4	23.3	23.2	23.1	23.0	22.9	22.9	22.8	18	29.64
26.4	26.3	26.2	26.1	26.0	25.9	25.8	25.7	25.6	25.5	25.5	25.4	25.3	25.2	25.1	25.0	24.9	24.8	24.7	24.6	24.5	24.4	24.3	24.2	24.1	24.0	19	31.29
27.8	27.7	27.6	27.5	27.4	27.3	27.2	27.1	27.0	26.9	26.8	26.7	26.6	26.5	26.4	26.3	26.2	26.1	26.0	25.9	25.8	25.7	25.6	25.5	25.4	25.3	20	32.94
29.2	29.1	29.0	28.9	28.8	28.7	28.6	28.4	28.3	28.2	28.1	28.0	27.9	27.8	27.7	27.6	27.5	27.4	27.3	27.2	27.1	27.0	26.9	26.8	26.7	26.6	21	34.58
30.6	30.5	30.4	30.2	30.1	30.0	29.9	29.8	29.7	29.6	29.5	29.4	29.3	29.1	29.0	28.9	28.8	28.7	28.6	28.5	28.4	28.3	28.2	28.0	27.9	27.8	22	36.23
32.0	31.8	31.7	31.6	31.5	31.4	31.3	31.2	31.0	30.9	30.8	30.7	30.6	30.5	30.4	30.2	30.1	30.0	29.9	29.8	29.7	29.5	29.4	29.3	29.2	29.1	23	37.88
33.4	33.2	33.1	33.0	32.9	32.8	32.6	32.5	32.4	32.3	32.2	32.0	31.9	31.8	31.7	31.6	31.4	31.3	31.2	31.1	30.9	30.8	30.7	30.6	30.5	30.4	24	39.53
34.7	34.6	34.5	34.4	34.2	34.1	34.0	33.9	33.7	33.6	33.5	33.4	33.2	33.1	33.0	32.9	32.7	32.6	32.5	32.4	32.2	32.1	32.0	31.9	31.7	31.6	25	41.17
36.1	36.0	35.9	35.7	35.6	35.5	35.4	35.2	35.1	35.0	34.8	34.7	34.6	34.4	34.3	34.2	34.1	33.9	33.8	33.7	33.5	33.4	33.3	33.1	33.0	32.9	26	42.82
37.5	37.4	37.3	37.1	37.0	36.8	36.7	36.6	36.4	36.3	36.2	36.1	35.9	35.8	35.6	35.5	35.4	35.2	35.1	35.0	34.8	34.7	34.6	34.4	34.3	34.1	27	44.47
38.9	38.8	38.6	38.5	38.4	38.2	38.1	37.9	37.8	37.7	37.5	37.4	37.2	37.1	37.0	36.8	36.7	36.5	36.4	36.3	36.1	36.0	35.8	35.7	35.6	35.4	28	46.11
40.3	40.2	40.0	39.9	39.7	39.6	39.4	39.3	39.1	39.0	38.9	38.7	38.6	38.4	38.3	38.1	38.0	37.8	37.7	37.5	37.4	37.3	37.1	37.0	36.8	36.7	29	47.76
41.7	41.5	41.4	41.2	41.1	40.9	40.8	40.6	40.5	40.3	40.2	40.0	39.9	39.7	39.6	39.4	39.3	39.1	39.0	38.8	38.7	38.5	38.4	38.2	38.1	37.9	30	49.41
43.1	42.9	42.8	42.6	42.5	42.3	42.2	42.0	41.8	41.7	41.5	41.4	41.2	41.1	40.9	40.8	40.6	40.4	40.3	40.1	39.9	39.8	39.7	39.5	39.4	39.2	31	51.06
44.5	44.3	44.2	44.0	43.8	42.7	43.5	43.4	43.2	43.0	42.9	42.7	42.6	42.4	42.2	42.1	41.9	41.8	41.6	41.4	41.3	41.1	41.0	40.8	40.6	40.5	32	52.70
45.9	45.7	45.5	45.4	45.2	45.0	44.9	44.7	44.5	44.4	44.2	44.0	43.9	43.7	43.6	43.4	43.2	43.1	42.9	42.7	42.6	42.4	42.2	42.1	41.9	41.7	33	54.35

Table pour l'analyse des substances saccharifères (suite).

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE :																										TITRES CHERCHÉS	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A.	par volume B.
47.3	47.1	46.9	46.7	46.6	46.4	46.2	46.1	45.9	45.7	45.6	45.4	45.2	45.0	44.9	44.8	44.5	44.4	44.2	44.0	43.9	43.7	43.5	43.3	43.2	43.0	34	56.00
48.6	48.5	48.3	48.1	47.9	47.8	47.6	47.4	47.2	47.1	46.9	46.7	46.5	46.4	46.2	46.0	45.8	45.7	45.5	45.3	45.1	45.0	44.8	44.6	44.4	44.3	35	57.64
50.0	49.9	49.7	49.5	49.3	49.1	49.0	48.8	48.6	48.4	48.2	48.1	47.9	47.7	47.5	47.3	47.2	47.0	46.8	46.6	46.4	46.3	46.1	45.9	45.7	45.5	36	59.29
51.4	51.2	51.1	50.9	50.7	50.5	50.3	50.1	49.9	49.8	49.6	49.4	49.2	49.0	48.8	48.6	48.5	48.3	48.1	47.9	47.7	47.5	47.4	47.2	47.0	46.8	37	60.94
52.8	52.6	52.4	52.2	52.1	51.9	51.7	51.5	51.3	51.1	50.9	50.7	50.5	50.3	50.2	50.0	49.8	49.6	49.4	49.2	49.0	48.8	48.7	48.4	48.3	48.1	38	62.58
54.2	54.0	53.8	53.6	53.4	53.2	53.0	52.8	52.6	52.4	52.3	52.1	51.9	51.7	51.5	51.3	51.1	50.9	50.7	50.5	50.3	50.1	49.9	49.7	49.5	49.3	39	64.23
55.6	55.4	55.2	55.0	54.8	54.6	54.4	54.1	54.0	53.8	53.6	53.4	53.2	53.0	52.8	52.6	52.4	52.2	52.0	51.8	51.6	51.4	51.2	51.0	50.8	50.6	40	65.88
57.0	56.8	56.6	56.4	56.2	56.0	55.8	55.5	55.3	55.1	54.9	54.7	54.5	54.3	54.1	53.9	53.7	53.5	53.3	53.1	52.9	52.7	52.5	52.3	52.1	51.9	41	67.53
58.4	58.2	58.0	57.7	57.3	57.3	57.1	56.9	56.7	56.5	56.3	56.1	55.9	55.6	55.4	55.2	55.0	54.8	54.6	54.4	54.2	54.0	53.8	53.5	53.3	53.1	42	69.17
59.8	59.5	59.3	59.1	58.9	58.7	58.5	58.3	58.0	57.8	57.6	57.4	57.2	57.0	56.8	56.5	56.3	56.1	55.9	55.7	55.5	55.2	55.0	54.8	54.6	54.4	43	70.82
61.2	60.9	60.7	60.5	60.3	60.1	59.8	59.6	59.4	59.2	59.0	58.7	58.5	58.3	58.1	57.9	57.6	57.4	57.2	57.0	56.8	56.5	56.3	56.1	55.9	55.7	44	72.47
62.5	62.3	62.1	61.9	61.6	61.4	61.2	61.0	60.7	60.5	60.3	60.1	59.8	59.6	59.4	59.2	58.9	58.7	58.5	58.3	58.0	57.8	57.6	57.4	57.1	56.9	45	74.11
63.9	63.7	63.5	63.2	63,0	62.8	62.6	62.3	62.1	61.9	61.6	61.4	61.2	60.9	60.7	60.5	60.3	60.0	59.8	59.6	59.3	59.1	58.9	58.6	58.4	58.2	46	75.76
65.3	65.1	64.9	64.6	64.4	64.1	63.9	63.7	63.4	63.2	63.0	62.7	62.5	62.3	62.0	61.8	61.6	61.3	61.1	60.9	60.6	60.4	60.2	59.9	59.7	59.4	47	77.41
66.7	66.5	66.2	66.0	65.8	65.5	65.3	65.0	64.8	64.6	64.3	64.1	63.8	63.6	63.4	63.1	62.9	62.6	62.4	62.2	61.9	61.7	61.4	61.2	61.0	61.7	48	79.06
68.1	67.9	67.6	67.4	67.1	66.9	66.6	66.4	66.1	65.9	65.7	65.4	65.2	64.9	64.7	64.4	64.2	63.9	63.7	63.4	63.2	63.0	62.7	62.5	62.2	62.0	49	80.70
69.5	69.2	69.0	68.7	68.5	68.2	68.0	67.7	67.5	67.2	67.0	66.7	66.5	66.2	66.0	65.7	65.5	65.2	65.0	64.7	64.5	64.2	64.0	63.7	63.5	63.2	50	82.35
70.9	70.6	70.4	70.1	69.9	69.6	69.4	69.1	68.8	68.6	68.3	68.1	67.8	67.6	67.3	67.1	66.8	66.5	66.3	66.0	65.8	65.5	65.3	65.0	64.8	64.5	51	84.00
72.3	72.0	71.8	71.5	71.2	71.0	70.7	70.5	70.2	69.9	69.7	69.4	69.2	68.9	68.6	68.4	68.1	67.9	67.6	67.3	67.1	66.8	66.6	66.3	66.0	65.8	52	85.64
73.7	73.4	73.1	72.9	72.6	72.3	72.1	71.8	71.5	71.3	71.0	70.7	70.5	70.2	70.0	69.7	69.4	69.2	68.9	68.6	68.4	68.1	67.8	67.6	67.3	67.0	53	87.29
75.1	74.8	74.5	74.2	74.0	73.7	73.4	73.2	72.9	72.6	72.4	72.1	71.8	71.5	71.3	71.0	70.7	70.5	70.2	69.9	69.7	69.4	69.1	68.8	68.6	68.3	54	88.94
76.4	76.2	75.9	75.6	75.3	75.1	74.8	74.5	74.2	74.0	73.7	73.4	73.1	72.9	72.6	72.3	72.0	71.8	71.5	71.2	70.9	70.7	70.4	70.1	69.8	69.6	55	90.59
77.8	77.6	77.3	77.0	76.7	76.4	76.2	75.9	75.6	75.3	75.0	74.8	74.5	74.2	73.9	73.6	73.4	73.1	72.8	72.5	72.2	72.0	71.7	71.4	71.1	70.8	56	92.23
79.2	79.0	78.7	78.4	78.1	77.8	77.5	77.2	76.9	76.7	76.4	76.1	75.8	75.5	75.2	74.9	74.7	74.4	74.1	73.8	73.5	73.2	73.0	72.7	72.4	72.1	57	93.88
80.6	80.3	80.0	79.7	79.5	79.2	78.9	78.6	78.3	78.0	77.7	77.4	77.1	76.8	76.6	76.3	76.0	75.7	75.4	75.1	74.8	74.5	74.2	73.9	73.7	73.4	58	95.53
82.0	81.7	81.4	81.1	80.8	80.5	80.2	79.9	79.6	79.3	79.1	78.8	78.5	78.2	77.9	77.6	77.3	77.0	76.7	76.4	76.1	75.8	75.5	75.2	74.9	74.6	59	97.17
83.4	83.1	82.8	82.5	82.2	81.9	81.6	81.3	81.0	80.7	80.4	80.1	79.8	79.5	79.2	78.9	78.6	78.3	78.0	77.7	77.4	77.1	76.8	76.5	76.2	75.9	60	98.82
84.8	84.5	84.2	83.9	83.6	83.3	83.0	82.6	82.3	82.0	81.7	81.4	81.1	80.8	80.5	80.2	79.9	79.6	79.3	79.0	78.7	78.4	78.1	77.8	77.5	77.2	61	100.47
86.2	85.9	85.6	85.2	84.9	84.6	84.3	84.0	83.7	83.4	83.1	82.8	82.5	82.1	81.8	81.5	81.2	80.9	80.6	80.3	80.0	79.7	79.4	79.0	78.7	78.4	62	102.12
87.6	87.2	86.9	86.5	86.3	86.0	85.7	85.4	85.0	84.7	84.4	84.1	83.8	83.5	83.2	82.8	82.5	82.2	81.9	81.6	81.3	80.9	80.6	80.3	80.0	79.7	63	103.76
89.0	88.6	88.3	88.0	87.7	86.4	87.0	86.7	86.4	86.1	85.8	85.4	85.1	84.8	84.5	84.2	83.8	83.5	83.2	82.9	82.6	82.2	81.9	81.6	81.3	81.0	64	105.41
90.3	90.0	89.7	89.4	89.0	88.7	88.1	88.1	87.7	87.4	87.1	86.8	86.4	86.1	85.8	85.5	85.1	84.8	84.5	84.2	83.8	83.5	83.2	82.9	82.5	82.2	65	107.06
91.7	91.4	91.1	90.7	90.4	90.1	89.8	89.4	89.1	88.8	88.4	88.1	87.8	87.4	87.1	86.8	86.5	86.1	85.8	85.5	85.1	84.8	84.5	84.1	83.8	83.5	66	108.70

***Table pour l'analyse des substances saccharifères* (suite).**

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE :																										TITRES CHERCHÉS	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A	par volume B.
93.1	92.8	92.5	92.1	91.8	91.4	91.1	90.8	90.4	90.1	89.8	89.4	89.1	88.8	88.4	88.1	87.8	87.4	87.1	86.8	86.4	86.1	85.8	85.4	85.1	84.8	67	110.35
94.5	94.2	93.8	93.5	93.2	92.8	92.5	92.1	91.8	91.5	91.1	90.8	90.4	90.1	89.8	89.4	89.1	88.7	88.4	88.1	87.7	87.4	87.0	86.7	86.4	86.0	68	112.00
95.9	95.6	95.2	94 9	94.5	94.1	93.8	93.5	93.1	92.8	92.5	92.1	91.8	91.4	91.1	90.7	90.4	90 0	89.7	89.3	89.0	88.7	88.3	88.0	87.6	87.3	69	113.64
97.3	96.9	96.6	96.2	95.9	95.5	95.2	94.8	94.5	94.1	93.8	93.4	93.1	92.7	92.4	92.0	91.7	91.3	91.0	90.6	90.3	89.9	89.6	89.2	88.9	88.5	70	115.29
98.7	98.3	98.0	97.6	97.3	96.9	96.6	96.2	95.8	95.5	95.1	94.8	94.4	94.1	93.7	93.4	93.0	92.6	92.3	91.9	91 6	91.2	90.9	90.5	90.2	89.8	71	116.94
100.1	99.7	99.4	99.0	98.6	98.3	97.9	97.6	97.2	96.8	96.5	96.1	95.8	95.4	95.0	94.7	94.3	94.0	93.6	93.2	92.9	92.5	92.2	91,8	91.4	91.1	72	118.59
101.5	101.1	100.7	100.4	100.0	99.6	99.3	98.9	98.5	98.2	97.8	97.4	97.1	96.7	96.4	96.0	95.6	95.3	94.9	94.5	94.2	93.8	93.4	93.1	92.7	92.3	73	120.23
102.9	102.5	102.1	101.7	101.4	101.0	100.6	100.3	99.9	99.5	99.2	98.8	98.4	98.0	97.7	97.3	96.9	96 6	96.2	95.8	95.5	95.1	94.7	94.3	94 0	93.6	74	121.88
104.2	103.9	103.5	103.1	102.7	102.4	102.0	101.6	101.2	100.9	100.5	100.1	99.7	99.4	99.0	98.6	98.2	97.9	97.5	97.1	96.7	96.4	96.0	95.6	95.2	94.9	75	123.53
105.6	105.3	104.9	104.5	104.1	103.7	103.4	103.0	102.6	102.2	101.8	101.5	101.1	100.7	100.3	99.9	99.6	99.2	98.8	98.4	98.0	97.7	97.3	86.9	96.5	96.1	76	125.17
107.0	106.6	106.3	105.9	105.5	105.1	104.7	104.3	103.9	103.6	103.2	102.8	102.4	102.0	101.6	101.2	100.9	100.5	100.1	99.7	99.3	98.9	98.6	98.2	97.8	97.4	77	126.82
108.4	108.0	107.6	107.2	106.9	106.5	106.1	105.7	105.3	104.9	104.5	104.1	103.7	103.3	103.0	102.6	102.2	101.8	101.4	101.0	100.6	100.2	99.8	99.4	99.1	98.7	78	128.47
109.8	109.4	109.0	108.6	108.2	107.8	107.4	107.0	106.6	106.2	105.9	105.5	105.1	104.7	104.3	103.9	103.5	103.1	102.7	102.3	101.9	101.5	101.1	100.7	100.3	99.9	79	130.12
111.2	110.8	110.4	110.0	109.6	109.2	108.8	108.4	108.0	107.6	107.2	106.8	106.4	106.0	105.6	105.2	104.8	104.4	104.0	103.6	103.2	102 8	102.4	102.0	101.6	101.2	80	131.70
112 6	112.2	111.8	111.4	111.0	110.6	110.2	109.7	109.3	108.9	108.5	108.1	107.7	107.3	106.9	106.5	106.1	105.7	105.3	104.9	104.6	104.1	103.7	103.2	102.9	102.5	81	133.41
114.0	113.6	113.2	112.7	112.3	111.9	111.5	111.1	110.7	110.3	109.9	109.5	109.1	108.6	108.2	107.8	107.4	107.0	106.6	106.2	105.9	105.4	105.0	104.5	104.1	103.7	82	135.00
115.4	114.9	114.5	114.1	113.7	113.3	112.9	112.5	112.0	111.6	111.2	110.8	110.4	110.0	109.6	109.1	108.7	108.3	107.9	107.5	107.2	106.6	106.2	105.8	105.1	105 0	83	136.70
116.8	116.3	115.9	115.5	115.1	114.7	114.2	113.8	113.4	113.0	112.6	112.1	111.7	111.3	110.9	110.5	110.0	109.6	109.2	108.8	108.5	107.9	107.5	107.1	106.7	106.3	84	138.35
118.1	117.7	117.3	116.9	116.4	116.0	115.6	115.2	114.7	114.3	113.9	113.5	113.0	112.6	112.2	111.8	111.3	110.9	110.5	110.1	109.7	109.2	108.8	108.4	107.9	104.5	85	140.00
119.5	119.1	118.7	118.2	117.8	117.4	117.0	116.5	116.1	115.7	115.2	114.8	114.4	113.9	113.5	113.1	112,7	112.2	111.8	111.4	111.0	110.5	110.1	109.6	109.2	108.8	86	141.65
120.9	120.5	120.1	119.6	119.2	118.7	118.3	117.9	117.4	117.0	116.6	116.1	115.7	115.3	114.8	114.4	114.0	113.5	113.1	112.7	112.3	111.8	111.4	110.9	110 5	110.0	87	143.29
122.3	121.9	121.4	121.0	120.6	120.1	119.7	119.2	118.8	118.4	117.9	117.5	117.0	116.6	116.2	115.7	115.3	114.8	114.4	114.0	113.6	113.1	112.6	112.2	111.8	111.3	88	144.94
123.7	123.2	122.8	122.4	121.9	121.5	121.0	120.6	120.1	119.7	119.3	118.8	118.4	117.9	117.5	117.0	116.6	116.1	115.7	115.2	114.9	114.4	113.9	113 5	113.0	112.6	89	146.50
125.1	124.6	124.2	123.7	123.3	122.8	122.4	121.9	121.5	121.0	120.6	120.1	119.7	119.2	118.8	118.3	117.9	117.4	117.0	116.5	116.2	115.6	115.2	114.7	114.3	113.9	90	148.23
126.5	126.0	125.6	125.1	124.7	124.2	123.8	123.3	122.8	122.4	121.9	121.5	121.0	120.6	120.1	119.7	119.2	118.7	118.3	117.8	117.5	116.9	116.5	116.0	115.6	115.1	91	149.88
127.9	127.4	127.0	126.5	126.0	125.6	125.1	124.7	124.2	123.7	123.3	122.8	122.4	121.9	121.4	121.0	120.5	120.1	119.6	119.1	118.8	118.2	117.8	117.3	116.8	116.4	92	151.53
129.3	128.8	128.3	127.9	127.4	126 9	126.5	126.0	125.5	125.1	124.6	124.1	123.7	123.2	122.8	122.3	121.8	121.4	120.9	120.4	120.1	119.5	119.0	118.6	118.1	117.6	93	153.18
130.7	130.2	129.7	129.2	128.8	128.3	127.8	127.4	126.9	126.4	126.0	125.5	125.0	124.5	124.1	123.6	123.1	122.7	122.2	121.7	121.4	120.8	120.3	119.8	119.4	118.9	94	154.82
132.0	131.6	131.1	130.6	130.1	129.7	129.2	128.7	128.2	127.8	127.3	126.8	126.3	125.9	125.4	124.9	124.4	124.0	123.5	123.0	122.6	122.1	121.6	121.1	120.6	120.2	95	156.47
133.4	133.0	132.5	132.0	131.5	131.0	130.6	130.4	129.6	129.1	128.6	128.2	127.7	127.2	126.7	126.2	125.8	125.3	124.8	124.3	123.9	123.4	122.9	122.4	121,9	121.4	96	158.12
134.8	134.3	133.9	133.4	132.9	132.4	131.9	131.4	130.9	130.5	130.0	129.5	129.0	128.5	128.0	127.5	127.4	126.6	126.1	125.6	125.2	124.6	124.2	123.7	123.2	122.7	97	159.76
136.2	135.7	135.2	134.7	134.3	133.8	133.3	132.8	132.3	131.8	131.3	130.8	130.3	129.8	129.4	128.9	128.4	127.9	127.4	126.9	126.5	125.9	125.4	124.9	124.5	124.0	98	161.41

Table pour l'analyse des substances saccharifères (se).

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE :																										TITRES CHERCHÉS	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A.	par volume B.
137.6	137.1	136.6	136.1	135.6	135.1	134.6	134.1	133.6	133.1	132.7	132.2	131.7	131.2	130.7	130.2	129.7	129.2	128.7	128.2	127.8	127.2	126.7	126.2	125.7	125.2	99	163.06
139.0	138.5	138.0	137.5	137.0	136.5	136.0	135.5	135.0	134.5	134.0	133.5	133.0	132.5	132.0	131.5	131.0	130.5	130.0	129.5	129.0	128.5	128.0	127.5	127.0	126.5	100	164.71
140.4	139.9	139.4	138.9	138.4	137.9	137.4	136.8	136.3	135.8	135.3	134.8	134.3	133.8	133.3	132.8	132.3	131.8	131.3	130.8	130.3	129.8	129.3	128.8	128.3	127.8	101	166.35
141.8	141.3	140.8	140.2	139.7	139.2	138.7	138.2	137.7	137.2	136.7	136.2	135.7	135.1	134.6	134.1	133.6	133.1	132.6	132.1	131.6	131.1	130.6	130.0	129.5	129.0	102	168.00
143.2	142.6	142.1	141.6	141.1	140.6	140.1	139.6	139.0	138.5	138.0	137.5	137.0	136.5	136.0	135.4	134.9	134.4	133.9	133.4	132.9	132.3	131.8	131.3	130.8	130.3	103	169.65
144.6	144.0	143.5	143.0	142.5	142.0	141.4	140.9	140.4	139.9	139.4	138.8	138.3	137.8	137.3	136.8	136.2	135.7	135.2	134.7	134.2	133.6	133.1	132.6	132.1	131.6	104	171.29
145.9	145.4	144.9	144.4	143.8	143.3	142.6	142.3	141.7	141.2	140.7	140.2	139.6	139.1	138.6	138.1	137.5	137.0	136.5	136.0	135.4	134.9	134.4	133.9	133.3	132.8	105	172.94
147.3	146.8	146.3	145.7	145.2	144.7	144.2	143.6	143.1	142.6	142.0	141.5	141.0	140.5	139.9	139.4	138.9	138.3	137.8	137.3	136.7	136.2	135.7	135.1	134.6	134.1	106	174.59
148.7	148.2	147.7	147.1	146.6	146.0	145.5	145.0	144.5	143.9	143.4	142.8	142.3	141.8	141.2	140.7	140.2	139.6	139.1	138.6	138.0	137.5	137.0	136.4	135.9	135.3	107	176.23
150.1	149.6	149.0	148.5	148.0	147.4	146.9	146.3	145.8	145.3	144.7	144.2	143.6	143.1	142.6	142.0	141.5	140.9	140.4	139.9	139.3	138.8	138.2	137.7	137.2	136.6	108	177.88
151.5	151.0	150.4	149.9	149.3	148.8	148.2	147.7	147.1	146.6	146.1	145.5	145.0	144.4	143.9	143.3	142.8	142.2	141.7	141.1	140.6	140.1	139.5	139.0	138.4	137.9	109	179.53
152.9	152.3	151.8	151.2	150.7	150.1	149.6	149.0	148.5	147.9	147.4	146.8	146.3	145.7	145.2	144.6	144.1	143.5	143.0	142.4	141.9	141.3	140.8	140.2	139.7	139.1	110	181.18
154.3	153.7	153.2	152.6	152.1	151.5	151.0	150.4	149.8	149.3	148.7	148.2	147.6	147.1	146.5	146.0	145.4	144.8	144.3	143.7	143.2	142.6	142.1	141.5	141.0	140.4	111	182.82
155.7	155.1	154.6	154.0	153.4	152.9	152.3	151.8	151.2	150.6	150.1	149.5	149.0	148.4	147.8	147.3	146.7	146.2	145.6	145.0	144.5	143.9	143.4	142.8	142.2	141.7	112	184.47
157.1	156.5	155.9	155.4	154.8	154.2	153.7	153.1	152.5	152.0	151.4	150.8	150.3	149.7	149.2	148.6	148.0	147.5	146.9	146.3	145.8	145.2	144.6	144.1	143.5	142.0	113	186.12
158.5	157.9	157.3	156.7	156.2	155.6	155.0	154.5	153.9	153.3	152.8	152.2	151.6	151.0	150.5	149.9	149.3	148.8	148.2	147.6	147.1	146.5	145.9	145.3	144.8	144.2	114	187.76
159.8	159.3	158.7	158.1	157.5	157.0	156.4	155.8	155.2	154.7	154.1	153.5	152.9	152.4	151.8	151.2	150.6	150.1	149.5	148.9	148.3	147.8	147.2	146.6	146.0	145.5	115	189.41
161.2	160.6	160.1	159.5	158.9	158.3	157.8	157.2	156.6	156.0	155.4	154.9	154.3	153.7	153.1	152.5	152.0	151.4	150.8	150.2	149.6	149.1	148.5	147.9	147.3	146.7	116	191.06
162.6	162.0	161.5	160.9	160.3	159.7	159.0	158.5	157.9	157.4	156.9	156.2	155.6	155.0	154.4	153.8	153.3	152.7	152.1	151.5	150.9	150.3	149.8	149.2	148.6	148.0	117	192.11
164.0	163.4	162.8	162.2	161.7	161.1	160.5	159.9	159.3	158.7	158.1	157.5	156.9	156.3	155.8	155.2	154.6	154.0	153.4	152.8	152.2	151.6	151.0	150.4	149.9	149.3	118	194.35
165.4	164.8	164.2	163.6	163.0	162.3	161.8	161.2	160.6	160.0	159.5	158.9	158.3	157.7	157.1	156.5	155.9	155.3	154.7	154.1	153.5	152.9	152.3	151.7	151.1	150.5	119	196.00
166.8	166.2	165.6	165.0	164.4	163.8	163.2	162.6	162.0	161.4	160.8	160.2	159.6	159.0	158.3	157.8	157.2	156.6	156.0	155.4	154.8	154.2	153.6	153.0	152.4	151.8	120	197.65
168.2	167.6	167.0	166.4	165.8	165.2	164.6	163.9	162.3	162.7	162.1	161.5	160.9	160.3	159.7	159.1	158.5	157.9	157.3	156.7	156.1	155.5	154.9	154.3	153.7	153.1	121	199.29
169.6	169.0	168.4	167.7	167.1	166.5	165.9	165.3	164.7	164.1	163.5	162.9	162.3	161.6	161.0	160.4	159.8	159.2	158.6	158.0	157.4	156.8	156.2	155.5	154.9	154.3	122	200.94
171.0	170.3	169.7	169.1	168.5	167.9	167.3	166.7	166.0	165.4	164.8	164.2	163.6	163.0	162.4	161.7	161.1	160.5	159.9	159.3	158.7	158.0	157.4	156.8	156.2	155.6	123	202.59
172.4	171.7	171.1	170.5	169.9	169.3	168.6	168.0	167.4	166.8	166.2	165.5	164.9	164.3	163.7	163.1	162.5	161.8	161.2	160.6	160.0	159.3	158.7	158.1	157.5	156.9	124	204.24
173.7	173.1	172.5	171.9	171.2	170.6	170.0	169.4	168.7	168.1	167.5	166.9	166.2	165.6	165.0	164.4	163.7	163.1	162.5	161.9	161.2	160.6	160.0	159.4	158.7	158.1	125	205.88
175.1	174.5	173.9	173.2	172.6	172.0	171.4	170.7	170.1	169.5	168.8	168.2	167.6	166.9	166.3	165.7	165.1	164.4	163.8	163.2	162.5	161.9	161.3	160.6	160.0	159.4	126	207.53
176.5	175.9	175.3	174.6	174.0	173.2	172.7	172.1	171.4	170.8	170.2	169.5	168.9	168.3	167.6	167.0	166.4	165.7	165.1	164.5	163.8	163.2	162.6	161.9	161.3	160.6	127	209.18
177.9	177.3	176.6	176.0	175.4	174.7	174.1	173.4	172.8	172.2	171.5	170.9	170.2	169.6	169.0	168.3	167.7	167.0	166.4	165.8	165.1	164.5	163.8	163.2	162.6	161.9	128	210.82
179.3	178.7	178.0	177.4	176.7	176.1	175.4	174.8	174.1	173.5	172.9	172.2	171.6	170.9	170.3	169.7	169.0	168.3	167.7	167.0	166.4	165.8	165.1	164.6	163.8	163.2	129	212.47
180.7	180.0	179.4	178.7	178.1	177.4	176.8	176.1	175.5	174.8	174.2	173.5	172.9	172.2	171.6	170.9	170.3	169.6	169.0	168.3	167.7	167.0	166.4	165.7	165.1	164.4	130	214.21

ARTICLE III. — ANALYSE DES CANNES A SUCRE, DE LA BETTERAVE, DES SUCRES BRUTS, DES MÉLASSES, ETC.

M. Clerget a fait connaître les moyens particuliers qu'il convient d'employer pour appliquer sa méthode à l'analyse des cannes à sucre, des betteraves, etc.

Pour l'analyse des cannes à sucre, on les coupe en tranches, on en pèse 200 grammes que l'on soumet à l'action d'une petite presse métallique ; on obtient ainsi du jus que l'on verse dans le matras (fig. 158) jusqu'au premier trait, et, pour le décolorer, on y ajoute environ 5 centimètres cubes de sous-acétate de plomb, puis assez d'eau pour remplir le matras jusqu'au second trait. On peut aussi employer pour la dessiccation une dissolution de colle de poisson et d'alcool. On filtre ensuite le jus et on le soumet à l'observation.

On constate, à l'aide de ce moyen, la richesse saccharine par volume; mais on peut la convertir en poids en divisant par le chiffre de la densité le poids du sucre correspondant à l'unité de volume.

Dans une expérience faite par M. Clerget sur un échantillon de canne de Taïti, cet observateur a trouvé 204gr,24 par litre, ou 18,82 pour 100 de sucre, ce qui donne 14,30 pour 100 du poids de la canne.

On procède à l'analyse de la betterave comme nous venons de le dire pour la canne à sucre ; seulement la betterave doit être râpée et la décoloration doit s'effectuer par le sous-acétate de plomb.

L'analyse de la betterave nécessite l'épreuve de l'inversion, parce qu'elle contient des principes qui agissent sur la lumière polarisée dans le même sens que le sucre cristallisable. M. Clerget a trouvé, dans un grand nombre d'a-

nalyses, depuis 44gr,47 jusqu'à 151gr,53 de sucre par litre de jus de betterave.

L'essai des sucres bruts s'opère en dissolvant 16gr,471 de ces sucres dans un matras de 100 centimètres cubes (fig. 158) et en décolorant par le sous-acétate de plomb, si la teinte de la dissolution l'exige.

Les mélasses doivent être décolorées avec beaucoup de soin ; on opère sur 49gr,413 de mélasse, c'est-à-dire sur une quantité triple de poids normal. La dissolution se fait dans un matras de la capacité de 300 centimètres cubes et doit être filtrée plusieurs fois sur du noir animal, puis traitée par le sous-acétate de plomb, et une seconde fois par le noir animal.

Il est extrêmement utile, pour les fabricants et les raffineurs de sucre, de déterminer la quantité de sucre cristallisable qui reste dans les mélasses.

On peut doser exactement le sucre contenu dans le jus de raisin par les appareils de polarisation. On élimine à l'aide du sous-acétate de plomb l'acide tartrique que contiennent ces jus, et on décolore par le noir animal.

ARTICLE IV. — SUCRE DE DIABÈTE.

La matière sucrée que l'on trouve dans l'urine des diabétiques est analogue au glycose. On sait que les personnes atteintes de diabète boivent beaucoup et peuvent rendre jusqu'à 20 litres d'urine dans l'espace de vingt-quatre heures. Ces urines sont ordinairement peu colorées, très denses, sucrées, presque inodores, déviant à droite la lumière polarisée et capables d'éprouver la fermentation alcoolique.

Pour extraire le glycose de l'urine des diabétiques, on y verse d'abord une solution d'acétate de plomb tribasique

en excès, afin de précipiter les substances qui accompagnent le sucre ; on filtre la liqueur, on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique, on filtre de nouveau et l'on fait évaporer. On peut encore évaporer l'urine au bain-marie et traiter le résidu par l'alcool bouillant à 95 centièmes, qui dissout le glycose. On fait évaporer ensuite la liqueur alcoolique qui fournit les cristaux de glycose. Le sucre obtenu doit être décoloré par le charbon et purifié par deux ou trois cristallisations.

Après l'extraction directe, la fermentation, la réduction de la liqueur de Trommer et la polarisation fournissent les caractères les plus certains de la présence du sucre dans les urines.

Sous l'influence de la levûre de bière, l'urine des diabétiques ne tarde pas à entrer en fermentation ; il se forme de l'alcool et de l'acide carbonique, qui démontrent la présence d'une matière sucrée. Le volume de l'acide carbonique ne donne pas exactement la quantité de glycose, par la raison qu'une partie de celui-ci se convertit en acide lactique. Nous reviendrons plus loin sur ce procédé qui fournit de bons résultats, à la condition de se mettre à l'abri de plusieurs causes d'erreur.

Lorsque la liqueur de Trommer, modifiée par M. Fehling, n'est pas réduite par l'urine, on peut en conclure avec certitude qu'elle ne contient pas de sucre ; mais la réduction de la liqueur cupro-potassique n'est pas une preuve certaine de la présence du sucre, puisque divers corps, et notamment l'acide urique, ramènent le bioxyde de cuivre à l'état de protoxyde.

M. Blot, qui a signalé récemment la présence du sucre dans l'urine des femmes en lactation, paraît avoir négligé quelques-unes des précautions qu'il est indispensable de prendre dans ce genre de recherches, puisque M. Lecomte

a démontré depuis que cette substance n'existe pas, dans ce cas, dans les urines.

Le sucre de diabète déviant vers la droite le plan de polarisation, M. Biot d'abord et, après lui, M. Clerget, ont appliqué cette propriété optique au dosage de cette matière dans les urines. Pour cela, on les clarifie par l'acétate de plomb tribasique ou par le noir animal, et l'on procède à l'observation comme précédemment dans un tube de 20 centimètres.

Le pouvoir du sucre de diabètes est à celui du sucre cristallisable comme 73 est à 100. Suivant M. Clerget, une notation de 100 divisions sur l'échelle du saccharimètre de M. Soleil correspond à 225gr,63 de sucre par litre d'urine.

ARTICLE V. — SUCRE DE L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Les recherches faites depuis quelques années ont démontré que les organes de l'économie animale, comme ceux des végétaux, contiennent normalement du sucre. Suivant M. Bernard, le foie est chargé particulièrement de la production de ce principe, qui se forme alors aux dépens des matières azotées. L'organisme, à défaut de substances amylacées ou sucrées, décompose les principes albuminoïdes et les transforme en sucre, et probablement en urée et en d'autres produits qui sont brûlés.

Pour reconnaître le sucre contenu dans le foie, on en prend un morceau, on le broie dans un mortier, on le fait bouillir avec de l'eau, puis on jette le tout sur un filtre. Le liquide jaunâtre, opalin, qui traverse le filtre, est décoloré par le noir animal et filtré une seconde fois. On constate aisément dans cette liqueur la présence du sucre à l'aide de la solution cupro-potassique, de la polarisation et de la fermentation.

Lorsqu'on veut doser le sucre du foie, on pèse 20 grammes

de cet organe frais, que l'on broie dans un mortier avec de l'eau et que l'on fait bouillir ensuite. On filtre, on lave avec beaucoup de soin et l'on reçoit les liqueurs dans une éprouvette graduée, de la capacité de 200 centimètres cubes, que l'on remplit jusqu'au zéro. La proportion de sucre est reconnue ensuite au moyen de la liqueur de Fehling, ou de la polarisation.

Supposons qu'il ait fallu 45 centimètres cubes de décoction de foie pour décolorer 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, qui correspondent à $0^{gr},096$ de sucre. On trouvera le poids du sucre contenu dans les 200 centimètres cubes de dissolution sucrée par la proportion suivante :

$$45 : 200 :: 0^{gr},096 : x \ldots x = 0^{gr},426.$$

Ainsi 200 centimètres cubes de la solution sucrée obtenue avec 20 grammes de foie renferment $0^{gr},426$.

En établissant la proportion suivante, on aura la quantité de sucre pour 100 grammes de foie :

$$20 : 0^{gr},426 :: 100 : x \ldots x = 2^{gr},130.$$

Si le foie pèse 5 kilogrammes, par exemple, le poids total du sucre sera :

$$100^{gr} : 5000^{gr} :: 2^{gr},130 = x \ldots x = 106^{gr},50.$$

On peut doser également le sucre en observant le liquide sucré à l'aide du saccharimètre de M. Soleil. Ce moyen, d'une extrême précision, beaucoup plus exact que l'analyse chimique, exige des liquides décolorés et débarrassés des matières albumineuses qu'ils contiennent. On emploie, comme nous l'avons dit, pour obtenir ce résultat, l'acétate de plomb tribasique et surtout le charbon animal. Le liquide filtré est alors limpide et propre à l'observation. La quantité de charbon employée doit être en rapport avec celle de la

matière animale que l'on veut séparer. Par des lavages réitérés, on sépare tout le sucre retenu par le charbon.

Après l'extraction directe, qui est rarement praticable, le caractère le plus certain de la présence du sucre dans le foie et dans les liquides animaux, c'est la fermentation alcoolique, c'est-à-dire sa conversion en alcool et en acide carbonique. Pour faire cette expérience, on introduit, dans une éprouvette graduée pleine de mercure, un volume déterminé de liquide sucré et de la levûre de bière que l'on expose à la température d'environ 30 degrés. La fermentation ne tarde pas à s'établir, le gaz acide carbonique se dégage et remplit la partie supérieure de l'éprouvette. Lorsque la fermentation est terminée, on mesure le gaz qui s'est produit et l'on reconnaît qu'il est formé d'acide carbonique.

On distille ensuite le liquide dans un petit appareil, afin de séparer l'alcool, que l'on reconnaît facilement à l'odeur et au moyen du chromate de potasse et de l'acide sulfurique. Dans cette dernière réaction, on remarque que la température s'élève et que le liquide prend une teinte d'un beau vert-émeraude.

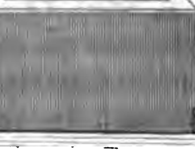


Fig. 161.

La levûre de bière doit être soigneusement lavée, et, comme elle retient ordinairement quelques grains d'amidon, il est indispensable de faire une expérience comparative, en mettant dans une autre éprouvette graduée la même quantité de levûre de bière avec de l'eau distillée et dans les mêmes conditions de température (fig. 161). Si la levûre a été convenablement purifiée, il ne se produira pas d'acide carbonique.

Pour mettre en évidence l'existence du glycose dans le

sang normal et pour le doser, on bat ce liquide d'après le procédé de M. Figuier, au moment où il est tiré de la veine, afin de le défibriner. On pèse la quantité sur laquelle on opère et on la mêle avec trois fois son volume d'alcool à 90 degrés. Le sang coagulé est passé à travers un linge que l'on exprime; on lave ensuite le résidu avec de l'alcool, on filtre le liquide, qui est presque incolore, et on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité, après l'avoir légèrement acidulé par l'acide acétique. Le résidu de l'évaporation est repris par l'eau distillée, et enfin la solution filtrée est traitée par la solution cupro-potassique pour déterminer la proportion de glycose contenue dans le sang.

C'est à l'aide de ce procédé et de la fermentation qu'on a constaté, dans ces derniers temps, que, chez les animaux nourris avec des matières amylacées, le sang de la veine porte contient une proportion considérable de sucre, que, chez les animaux nourris avec de la viande, il n'existe pas de sucre dans le sang de cette veine, et qu'on en trouve, au contraire, une quantité notable dans les veines hépatiques, dans la veine cave et même dans le sang artériel.

Le sang de la veine porte des animaux soumis à l'abstinence complète ne contient pas de sucre. On est donc obligé d'admettre que, chez les animaux nourris avec des matières azotées, la production du sucre a lieu dans le foie.

Les plus grandes précautions sont nécessaires, surtout pour la recherche du sucre dans le sang; la preuve de la présence de cette substance ne peut être fournie que par la fermentation alcoolique. La réduction de la liqueur cupro-potassique ne doit être considérée que comme un indice. Les phénomènes de réduction et de coloration produits par les matières organiques sont souvent incertains, et c'est pour n'avoir pas tenu compte de ce fait important qu'on a commis dans ces derniers temps des erreurs si graves.

Suivant MM. Bérard et Colin, le chyle renferme également du sucre. Le procédé qu'ils ont employé, d'après les conseils de M. Figuier, consiste à laisser le chyle se coaguler spontanément, à passer à travers un linge et à exprimer pour séparer le caillot fibrineux. Le sérum clair est additionné de quelques gouttes d'acide acétique. On fait alors bouillir ce liquide pour coaguler l'albumine, on passe à travers un linge et on filtre la liqueur après l'avoir concentrée. Le liquide filtré réduit la liqueur de Fehling et éprouve facilement la fermentation alcoolique, sous l'influence de la levûre de bière.

Dans un travail que M. Bernard a lu récemment à l'Académie des sciences, il a annoncé l'existence dans le foie de la matière glycogène qui préexiste au sucre et qui serait créée par le foie à l'état physiologique.

Pour extraire la matière glycogène du foie, on divise cet organe en lanières très minces, qu'on jette aussitôt dans de l'eau bouillante, afin que le ferment subitement coagulé ne transforme pas la matière glycogène en sucre. Après avoir broyé les morceaux de foie dans un mortier, on fait bouillir pendant une heure dans une petite quantité d'eau, on exprime dans un linge et l'on jette sur un filtre la décoction. Le liquide opalin ainsi obtenu est additionné de cinq fois son volume d'alcool absolu; il se forme alors immédiatement un précipité abondant, floconneux, d'un blanc jaunâtre, qui est la matière glycogène. Ce précipité, recueilli sur un filtre, est lavé avec de l'alcool afin de le séparer, autant que possible, des matières étrangères. On le dessèche ensuite et on obtient une matière grisâtre et en apparence gommeuse.

On purifie cette matière glycogène, en la faisant bouillir dans une dissolution de potasse caustique concentrée, en filtrant et en précipitant de nouveau par l'alcool. L'excès de potasse est enlevé par des lavages répétés à l'alcool. Mais,

pour débarrasser la matière glycogène d'une certaine quantité de potasse qu'elle retient, il faut la redissoudre dans l'eau, saturer ce sel par l'acide acétique et précipiter encore par l'alcool. On obtient alors une matière blanche, tomenteuse, qui est pulvérulente et farineuse, quand elle est desséchée, qui est inodore, insipide et qui présente la plus grande analogie avec l'amidon et la dextrine.

Cette substance, dépouillée du ferment qui l'accompagne, ne contient pas d'azote, ne réduit pas les sels de cuivre, n'éprouve pas la fermentation alcoolique en contact avec la levûre de bière et développe avec l'iode une coloration qui varie du bleu-violet foncé au rouge-marron clair.

Les acides minéraux étendus d'eau, la diastase et les ferments transforment cette matière glycogène en sucre. La dissolution acquiert alors la propriété de réduire la solution cupro-potassique et de donner, sous l'influence de la levûre de bière, de l'alcool et de l'acide carbonique.

La matière glycogène se transforme, comme l'amidon, en xyloïdine, par l'action de l'acide azotique.

Une dissolution aqueuse de cette matière observée au polarimètre possède un pouvoir rotatoire sur la droite.

La matière glycogène est composée de $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Il résulterait des expériences de M. Bernard que le foie des chiens nourris avec de la viande possède la propriété spéciale de créer une matière glycogène analogue à l'amidon et pouvant se transformer en sucre; mais M. Sanson assure avoir rencontré cette substance dans la rate, les reins, les poumons, le sang et les muscles. De nouvelles expériences sont donc nécessaires pour élucider cette importante question.

ARTICLE VI. — Dosage de l'amidon.

On peut doser la fécule par l'un des procédés que nous venons de décrire, et notamment par celui de M. Barreswil. Il suffit pour cela de convertir d'abord l'amidon en glycose et de déterminer la quantité de celui-ci, à l'aide de la liqueur de Fehling. M. Schwartz a décrit la marche à suivre dans la conversion de l'amidon en glycose.

Quand on opère sur de la fécule pure, on la fait sécher et on en transforme 10 grammes en glycose, en la faisant bouillir avec de l'acide sulfurique étendu d'eau. La solution est introduite dans une éprouvette graduée, et on y ajoute assez d'eau pour former 500 centimètres cubes de dissolution. Pour titrer la liqueur, on pourrait aussi employer une quantité équivalente de sucre candi desséché que l'on change en glycose ; en effet, 10 grammes d'amidon correspondent à 10,555 de sucre de canne. Mais pour éviter les calculs, il est bon de titrer la dissolution de cuivre avec l'amidon converti en glycose.

Supposons qu'il ait fallu, pour décolorer 20 centimètres cubes de liqueur cuivrique, 50 centimètres cubes de dissolution sucrée, ce chiffre correspondra à 1 gramme de fécule.

Veut-on maintenant déterminer la proportion d'amidon contenue dans la farine de froment, on en prend 10 grammes que l'on traite par l'acide sulfurique étendu, on ajoute assez d'eau à la liqueur pour former 500 centimètres cubes, on prend 20 centimètres cubes de solution normale de cuivre que l'on réduit en y ajoutant la dissolution de sucre. Supposons qu'il ait fallu employer dans la seconde expérience 75 centimètres cubes de cette dernière liqueur, ce volume correspondra à 1 gramme d'amidon pur. Les 10 grammes de farine sur lesquels on a opéré contiennent donc 6^{gr},666 d'amidon ou 66,66 pour 100.

Il importe de remarquer qu'il faut faire bouillir assez longtemps pour opérer la conversion de l'amidon en glycose, et que l'on doit faire deux ou trois dosages à une demi-heure d'intervalle, pendant la réaction, pour s'assurer que tout l'amidon s'est changé en glycose.

Lorsque l'amidon est mêlé avec la cellulose, comme dans les céréales et les légumineuses, le dosage par les acides offre de grandes difficultés et donne des résultats inexacts. En effet, si l'on sépare, à l'aide de la diastase, les substances amylacées du son, et si, après avoir lavé le résidu, on le traite par l'acide chlorhydrique étendu, 100 parties donnent, par une ébullition suffisamment prolongée, près de 20 pour 100 de glycose. Or, ce sucre ne peut être produit que par la cellulose transformée sous l'influence de l'acide chlorhydrique.

Une autre expérience, que j'ai faite récemment, démontre ce fait d'une manière évidente. J'ai séparé mécaniquement la première enveloppe du blé, que j'ai fait bouillir, pendant quelques minutes, avec une eau acidulée composée de 100 grammes d'eau distillée et de 5 grammes d'acide chlorhydrique fumant. On a lavé le résidu et on a dosé ensuite le glycose contenu dans la liqueur filtrée : 100 parties d'enveloppes ont fourni 44,650 de glycose ; et comme elles ne contenaient pas d'amidon, il faut bien admettre que le sucre provenait de la cellulose.

Il résulte des faits qui précèdent et de ceux que j'ai consignés dans mon travail sur la composition chimique du son, que la méthode d'analyse qui repose sur l'emploi des acides est défectueuse, et que, dans l'état actuel de la science, la seule substance qui permette d'isoler les matières amylacées de la cellulose, c'est la diastase.

On détermine avec une précision suffisante la proportion d'amidon contenue dans les céréales et dans les légumi-

neuses en le changeant en sucre au moyen de la diastase. On opère à la température de 60 degrés et on prolonge le contact jusqu'à ce que l'amidon ait complétement disparu. On jette le mélange sur un filtre, on lave et, comme une partie de l'amidon est encore dans la liqueur filtrée à l'état de dextrine, on convertit celle-ci en sucre par l'ébullition en présence de l'acide sulfurique. On dose ensuite le sucre avec la liqueur de Felhing. Le sucre et la dextrine, qui existent naturellement dans les aliments d'origine végétale et qui rendent le chiffre de l'amidon trop élevé, sont dosés directement et soustraits de ce dernier.

On peut cependant obtenir, même avec les acides, des résultats approximatifs ; ainsi, en faisant bouillir 25 grammes de blé moulu avec un mélange de 300 grammes d'eau distillée et de 6 grammes d'acide chlorhydrique fumant, on sépare complétement la dextrine et l'amidon sans attaquer sensiblement la cellulose.

Voici quelle est, d'après mes expériences, la proportion d'amidon et de dextrine dans les céréales et les légumineuses :

	Amidon et dextrine pour 100.
Blé	63,03
Riz	74,47
Orge	60,33
Avoine	61,85
Seigle	65,53
Maïs	64,53
Haricots blancs ordinaires	45,42
Pois secs ordinaires	57,66
Fèves	44,15
Lentilles	43,95
Pois chiches	50,82
Lupins	26,23

M. Krocker a essayé de déterminer la quantité d'amidon que contiennent les céréales, les légumineuses et les

pommes de terre, en transformant l'amidon en glycose, à l'aide de l'acide sulfurique, et le sucre produit en alcool et en acide carbonique. Il a admis que l'amidon, $C^{12}H^{10}O^{10}$, laisse échapper 4 équivalents d'acide carbonique,

Le procédé consiste à délayer dans l'eau un poids connu de substance et à y ajouter, pour 5 grammes de matière à analyser, 15 gouttes d'acide sulfurique étendu composé de 1 partie d'acide monohydraté et de 5 parties d'eau. On fait bouillir jusqu'à ce que l'amidon soit entièrement converti en glycose, on évapore en consistance sirupeuse et on neutralise l'acide sulfurique par du tartrate de potasse, qui forme du bitartrate de potasse propre à exciter la fermentation. On ajoute ensuite 20 grammes de ferment frais et on met le tout dans l'appareil de MM. Will et Fresenius pour le dosage de l'acide carbonique. La réaction n'est achevée qu'au bout de quatre ou cinq jours.

Lorsque la fermentation est terminée, la perte de poids de l'appareil indique la quantité d'acide carbonique produit qui permet de calculer celle de l'amidon. Le ferment dégageant lui-même de l'acide carbonique, il est nécessaire de déterminer chaque fois, par une expérience spéciale, la quantité d'acide carbonique que donne un poids de ferment, égal à celui qui a été employé à la fermentation du sucre d'amidon et que l'on retranche du premier résultat.

ARTICLE VII. — DOSAGE DU SUCRE DE LAIT.

Le sucre de lait réduit, comme le glycose, la solution cupro-potassique et peut être facilement dosé par ce moyen. Mais la réduction a lieu dans des rapports différents de ceux du glycose, comme nous le verrons plus loin.

1000 grammes de lait contiennent, d'après mes expériences, 52gr,7 de sucre. M. Boussingault a trouvé, dans

une série d'observations, 50 grammes, différence qui tient sans doute aux procédés que nous avons suivis pour cette détermination.

La quantité de sucre que l'on trouve dans le lait, est, comme on le voit, considérable et ne présente, en outre, que de légères variations. Ces deux circonstances donnent plus d'importance et plus de précision au dosage de la lactine et au moyen que nous avons proposé pour reconnaître la richesse du lait.

On sait que le lait, dont l'usage est si généralement répandu, est altéré le plus souvent, et que, parmi les falsifications dont il est l'objet, la plus ordinaire consiste à enlever la crème et à ajouter de l'eau au lait écrémé.

La plupart des procédés ne donnent pas d'une manière rapide et rigoureuse l'indication de la richesse du lait. Ainsi le galactomètre ou pèse-lait est un instrument presque toujours infidèle, soit parce qu'il est généralement mal construit, soit parce qu'une foule de conditions peuvent modifier la densité du lait.

L'ingénieux appareil de M. Donné, qu'il a appelé lactoscope, fournit des indications utiles, lorsque le lait est observé peu de temps après la traite, mais il devient infidèle, lorsque l'observation n'est faite que douze, vingt-quatre ou trente-six heures après la traite. D'ailleurs différents liquides opaques peuvent donner au lactoscope les mêmes degrés que le lait pur.

Généralement tous les instruments qui reposent sur la densité du lait ne fournissent que des résultats incertains. Il suffira, pour le prouver, de rappeler que la densité moyenne du lait de vache est de 1,032, qu'elle s'élève à 1,037, lorsque le lait est écrémé, et qu'au contraire elle peut s'abaisser à 1,026, lorsqu'il est très riche en crème. Ainsi, en ajoutant à du lait écrémé une quantité conve-

nable d'eau, on obtiendrait 1,032, densité moyenne du lait pur. La densité de ce liquide peut être augmentée en outre par l'addition de quelques substances étrangères.

Nous avons pensé que si l'on pouvait doser rapidement sans balance, par la méthode des volumes, un des éléments constitutifs du lait, le problème serait résolu. Nous croyons avoir obtenu ce résultat en déterminant la proportion de sucre de lait; les nombreuses expériences faites, depuis quelques années, par différents chimistes, établissent que le dosage du sucre de lait est le moyen le plus rigoureux de déterminer la richesse du lait.

Ce dosage peut être fait avec une grande précision en se servant de la méthode que Gay-Lussac a employée pour l'essai des potasses du commerce et pour la chlorométrie. Ce procédé se compose : 1° de la préparation de la liqueur d'épreuve; 2° de la préparation du petit-lait; 3° de l'essai du petit-lait ou de la décoloration de la liqueur d'épreuve.

§ 1. Préparation de la liqueur d'épreuve.

On prépare la liqueur d'épreuve de Fehling comme nous l'avons rapporté précédemment, et l'on en détermine ensuite le titre avec beaucoup de soin. A cet effet, on se sert d'une solution faite avec l'eau distillée et une quantité connue de sucre de lait pur et sec. Pour préparer commodément cette solution, on prend une éprouvette à pied graduée, on y met un poids déterminé de sucre de lait, supposons 5 grammes, et l'on y ajoute un volume connu d'eau distillée, 100 centimètres cubes, par exemple. On agite ensuite le liquide pour favoriser la dissolution du sucre.

Le titre de la liqueur d'épreuve est fixé par la quantité de sucre qu'il faut employer pour décolorer un volume connu de cette liqueur. Ainsi, supposons que l'on ait pris

2^{cc},7 d'une solution sucrée contenant 5 pour 100 de sucre de lait, pour décolorer 20 centimètres cubes de liqueur cuivrique, la proportion suivante fera connaître la quantité de sucre employée :

$$100 : 5 :: 2,7 : x \ldots x = 0^{gr},135.$$

Donc 20 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve sont réduits par 0^{gr},135 de sucre de lait.

Il est important de faire remarquer que l'on doit déterminer le titre de la liqueur normale avec le sucre de lait, et que l'on commettrait une erreur grave si l'on se servait de sucre de canne.

Nous avons fait quelques expériences afin d'éviter la détermination du titre de la liqueur de Fehling, qui est une opération assez difficile pour les personnes, qui ne sont pas initiées aux procédés de la chimie analytique, et nous avons reconnu que 20 centimètres cubes de cette solution normale correspondent à 136 milligrammes de sucre de lait et à 96 milligrammes de glycose.

§ 2. Préparation du petit-lait.

Le dosage du sucre de lait ne saurait être exécuté avec précision en agissant directement sur le lait. L'opacité de ce liquide ne permettrait pas de saisir le moment où le bioxyde de cuivre est entièrement réduit. Il est donc indispensable de séparer la matière grasse et le caséum par la coagulation. On y parvient aisément en mettant 50 ou 60 grammes de lait dans un petit ballon, en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique et en élevant la température jusqu'à 40 ou 50 degrés centigrades. Ensuite on filtre ; les premières portions de petit-lait étant troubles, on les remet sur le filtre et on obtient alors un liquide trans-

parent. Le petit-lait ainsi préparé, est composé d'eau, de sucre de lait, de sels et d'une petite quantité de caséine et de beurre ; 1000 grammes de lait fournissent, d'après mes expériences, 923 grammes de petit-lait. Ce qui donne pour 1000 grammes de petit-lait 57 grammes de sucre environ.

Je me suis assuré que le beurre, la caséine et les sels du lait n'exercent pas d'action sensible sur la solution cuivrique.

§ 3. Essai du petit-lait.

Les instruments nécessaires pour l'essai du petit-lait sont :

1° Un petit ballon à fond rond contenant de 70 à 80 grammes d'eau ;

2° Une burette dont chaque division égale un dixième de centimètre cube ;

3° Une pipette contenant un volume d'eau de 10 ou de 20 centimètres cubes.

Ces trois petits instruments étant disposés, on prend avec la pipette 20 centimètres cubes de liqueur d'épreuve que l'on introduit dans le petit ballon qui doit être préféré à une capsule de porcelaine, parce qu'il permet d'observer le liquide de bas en haut et de saisir avec la plus grande facilité le moment où la décoloration est complète. On y ajoute 20 ou 25 grammes d'eau et 2 ou 3 grammes de potasse caustique. On élève ensuite la température du liquide jusqu'à l'ébullition, soit à l'aide d'une lampe, soit au moyen de quelques charbons incandescents. On remplit la burette de petit-lait que l'on fait tomber goutte à goutte dans la liqueur. Ainsi que cela a lieu pour le glycose, il se forme d'abord un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté, qui ne tarde pas à devenir rouge et qui se porte au fond du ballon. On continue à verser le petit-lait avec beaucoup de

précaution jusqu'à ce que la teinte bleue ait complétement disparu. Il faut avoir le soin de chauffer le ballon après chaque addition de petit-lait. Lorsque l'opération est terminée, on lit sur la burette la quantité de petit-lait employée pour la décoloration de la liqueur d'épreuve et, à l'aide d'une proportion, on détermine le poids du sucre. Ainsi, je suppose que 20 centimètres cubes de la liqueur de Felhing soient décolorés par $2^{cc},4$ de petit-lait, la proportion suivante fera connaître la quantité de sucre contenu dans 1 litre de petit-lait :

$$2,4 : 0,136 :: 1000 : x \ldots x = 56,6.$$

Donc 1000 grammes de petit-lait contiennent 56,6 de sucre (1).

Il m'a paru convenable de rapporter le sucre au petit-lait sur lequel on opère, et non pas au lait. Rien n'empêche du reste de déterminer par une autre proportion le sucre contenu dans 1 litre de lait.

Le moyen que je propose pour reconnaître la richesse du lait semble réunir toutes les conditions de succès. Son emploi est extrêmement facile, les résultats qu'il fournit sont parfaitement exacts, et les opérations peuvent être exécutées en quelques minutes.

J'ai admis plus haut que 1000 grammes de petit-lait contiennent 57 grammes de sucre. Cependant je pense qu'une tolérance de quelques grammes est nécessaire.

Il résulte de mes observations que le lait vendu dans le commerce ne contient que de 35 à 45 grammes de sucre pour 1000 grammes de petit-lait. Les marchands ajoutent généralement de l'eau au lait après avoir enlevé une partie

(1) On obtient des résultats plus exacts, en ajoutant au petit-lait son volume d'eau distillée et en multipliant par 2 le chiffre qui exprime la proportion de sucre.

de la crème. Cette fraude sera facilement dévoilée par le procédé que j'indique, et, sous ce rapport surtout, je le crois très utile.

Si le lait est falsifié par les substances albumineuses, la gomme arabique, la dextrine, la fécule, les émulsions de graines oléagineuses, la fraude sera reconnue en dosant le sucre, puisqu'elle ne peut avoir lieu qu'en ajoutant de l'eau au lait. Il pourrait arriver cependant qu'on enlevât la crème sans faire aucune addition d'eau, ou bien qu'on ajoutât du sucre de lait ou du glycose. La quantité de sucre resterait alors sensiblement la même, et l'on serait conduit à considérer comme bon du lait dont on aurait soustrait la matière grasse. Dans ce cas, on détermine la quantité de matière grasse par le procédé très simple de M. Marchand, que nous décrirons plus loin, mais cette seconde épreuve est rarement nécessaire, puisqu'on ne trouve pas le plus souvent dans le lait du commerce la quantité normale de sucre.

§ 4. Dosage du sucre de lait, et détermination de la richesse du lait au moyen du saccharimètre de M. Soleil.

Pour faire ce dosage, on coagule d'abord le lait au moyen de l'acide sulfurique, à la température de 40 ou 50 degrés, on filtre ensuite et l'on ajoute au liquide filtré quelques gouttes de sous-acétate de plomb qui déterminent un précipité assez abondant. On obtient par une nouvelle filtration une liqueur parfaitement transparente et très propre à ce genre de recherches.

Le sérum étant ainsi préparé, on l'introduit dans un tube d'observation de 20 centimètres de longueur et après l'avoir fermé, on le place sur l'instrument pour obtenir le nombre de degrés, indiquant la déviation que la lumière polarisée éprouve en traversant le liquide sucré. Si l'on a trouvé, je

suppose, 28 degrés, il suffira de consulter la table que j'ai dressée à cet effet, pour avoir le poids du sucre contenu dans 1 litre de petit-lait. On arrivera au même résultat à l'aide de la proportion suivante :

$$100 : 201,90 :: 28 : x \ldots x = 56,53.$$

c'est-à-dire que, dans cette supposition, 1000 grammes de petit-lait contiennent 56gr,53 de sucre de lait.

201,90 est la quantité de sucre de lait qui, dissoute dans l'eau distillée et portée au volume de 1000 centimètres cubes, produit une déviation de 100 degrés.

J'ai fait une table indiquant depuis 1 degré jusqu'à 100 la quantité de sucre contenue dans 1 litre de petit-lait, mais je me suis borné à faire connaître les chiffres réellement utiles. La première colonne comprend les degrés trouvés et la deuxième le poids du sucre.

Degrés trouvés.	Quantité de sucre dans un litre de petit-lait.	Degrés trouvés.	Quantité de sucre dans un litre de petit-lait.	Degrés trouvés.	Quantité de sucre dans un litre de petit-lait.
	gr		gr		gr
15	30,28	24	48,45	33	66,62
16	32,30	25	50,47	34	68,64
17	34,32	26	52,49	35	70,66
18	36,34	27	54,51	36	72,68
19	38,36	28	56,53	37	74,70
20	40,38	29	58,55	38	76,72
21	42,39	30	60,57	39	78,74
22	44,41	31	62,58	40	80,76
23	46,43	32	64,60	100	201,90

Il résulte de mes observations que le lait vendu dans le commerce ne marque au saccharimètre que de 19 à 23 degrés. Cela tient évidemment à ce que les marchands ajoutent généralement de l'eau au lait après avoir enlevé une partie de la crème.

M. Rosenthal, médecin hongrois, a essayé de rendre le procédé précédent plus simple en opérant directement sur 5 centimètres cubes de lait, auxquels il ajoute 20 centimètres cubes d'eau. On mesure le lait et l'eau dans un tube portant deux traits. D'un autre côté, on mesure dans un tube 2 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve de Fehling et on l'étend de 10 centimètres cubes d'eau.

On introduit ce dernier mélange dans un tube et on le porte à l'ébullition; puis on y fait tomber goutte à goutte, au moyen d'une burette, le lait étendu, jusqu'à ce que la dernière goutte décolore complétement la liqueur cuivrique.

Le précipité rouge de protoxyde de cuivre se sépare assez facilement; quelquefois cependant il reste longtemps suspendu. Il faut environ 1 centimètre cube de lait pur pour décolorer les 2 centimètres cubes de liqueur d'épreuve. Pour le lait du commerce il ne faut jamais moins de 1^{cc},4 à 2 centimètres cubes pour précipiter tout le cuivre.

M. Rosenthal emploie la burette de Gay-Lussac, qu'il a modifiée de manière à la rendre d'un prix peu élevé et d'un nettoyage facile (fig. 162). Elle est formée d'un tube ouvert à ses deux extrémités, qui est gradué ou sur lequel on colle une échelle de papier. A l'extrémité on fixe, à l'aide d'un bouchon, un tube recourbé. Ce procédé, très simple, peut rendre de véritables services, mais il n'a pas, à beaucoup près, la précision de celui que nous avons proposé.

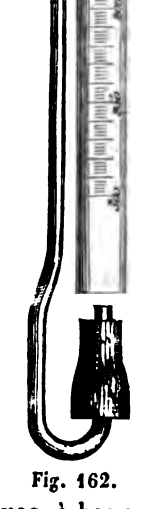


Fig. 162.

Afin d'éviter les calculs, MM. Chevallier et Réveil ont fait construire une burette, qui sert successivement à mesurer le réactif et l'eau qu'on doit y mélanger et qu'on emploie ensuite pour le dosage du sucre. On opère comme nous l'avons dit précédemment et, en lisant sur la burette le volume de petit-lait employé, on trouve le chiffre correspondant de lactine contenue dans 1000 grammes de lait. La burette est graduée depuis 62 jusqu'à 25 ; si l'on a employé du sérum jusqu'au chiffre 42, cela indique que le lait contient 42 de sucre de lait pour 1000. MM. Chevallier et Réveil étendent le petit-lait de son volume d'eau afin d'obtenir des résultats plus précis.

Après avoir déterminé la proportion de lactine qui existe dans le lait, si l'on conservait encore quelques doutes, il faudrait doser le beurre par le procédé de M. Marchand et constater la quantité de crème par le crémomètre ou par le lactoscope de M. Donné. Ces procédés se rattachant à la méthode des volumes, et pouvant d'ailleurs servir à contrôler le dosage du sucre contenu dans le lait, nous croyons devoir les exposer ici.

ARTICLE VIII. — Dosage du beurre dans le lait.

Le procédé que M. Marchand a proposé pour le dosage du beurre est basé sur la solubilité de ce corps gras dans l'éther, sur son peu de solubilité, au contraire, dans un mélange à volumes égaux d'éther et d'alcool et sur l'inaction d'une petite quantité de soude caustique sur les matières grasses mêlées avec le sucre de lait et la caséine.

M. Marchand se sert d'un instrument auquel il a donné le nom de *lacto-butyromètre* (fig. 163). Il est formé d'un réservoir cylindrique surmonté par un tube plus étroit. Le réservoir a 25 millimètres de diamètre, 110 millimètres de

longueur et une capacité de 53 à 54 centimètres cubes. Le diamètre du tube étroit est de 8 millimètres. L'instrument est divisé en trois parties égales, d'une capacité de 20 centimètres cubes chacune, et les traits d'affleurement sont marqués des lettres L ou lait, E ou éther et A ou alcool. Le tube étroit doit jauger au-dessous de la lettre A environ 6 centimètres cubes divisés en 30 degrés que l'on marque sur le verre. Ce tube porte également 10 divisions au-dessus du trait A. Les degrés ayant près de 4 millimètres d'écartement, la lecture se fait facilement, et l'on obtient avec cet instrument des résultats très satisfaisants.

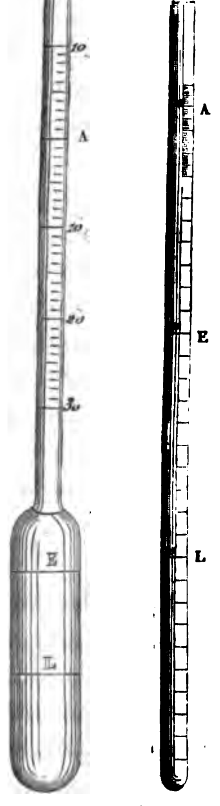


Fig. 163. Fig. 164.

Cet instrument exigeant une dépense assez considérable d'éther et d'alcool, M. Marchand préfère, pour l'emploi ordinaire, un tube droit gradué (fig. 164) d'un diamètre de 10 à 12 millimètres. Il est divisé, comme le précédent, en trois parties égales d'une capacité de 10 centimètres cubes chacune, au lieu de 20 centimètres cubes. La première ligne de démarcation porte la lettre L, la seconde la lettre E et la troisième la lettre A. La capacité comprise entre les lettres E et A est partagée en dix parties égales et les trois ou quatre dixièmes supérieurs sont divisés eux-mêmes en centièmes. On prolonge, comme dans la forme précédente, dix divisions au-dessus du trait A.

Voici comment on opère :

Après avoir bien agité le lait, on en remplit le lacto-butyromètre jusqu'au trait L, on y ajoute une goutte ou deux de dissolution de soude caustique et on verse de l'éther jusqu'au trait E. L'instrument est ensuite fermé avec un bouchon et les deux liquides mêlés avec soin. Puis on remplit le tube jusqu'au trait A avec de l'alcool à 90 degrés centésimaux, on mêle avec le plus grand soin toute la masse liquide et on plonge le tube fermé dans un bain-marie chauffé à 40 degrés. On doit l'y maintenir jusqu'à ce que la couche de beurre liquide qui se réunit à la surface n'augmente plus de volume.

Cela étant fait, on lit de bas en haut sur l'échelle le nombre de divisions occupées par la couche oléagineuse et on cherche dans le tableau dressé par M. Marchand la quantité de beurre correspondante. Les rapports entre le poids du beurre et les degrés du lacto-butyromètre sont établis d'après la formule :

$$p = 12^{gr},60 + n \text{ degrés} \times 2^{gr},33.$$

M. Marchand a reconnu, en effet, qu'à la température de 40 degrés, il faut $12^{gr},60$ de beurre pour saturer la liqueur mère. Par conséquent un lait, qui ne contiendrait par litre que cette quantité de matière grasse, ne donnerait pas de résultats appréciables au lacto-butyromètre.

M. Marchand recommande d'employer des volumes égaux de lait et d'éther et de remplir ensuite avec de l'alcool jusqu'au trait A sans tenir compte de la diminution de volume, qu'on observe en mêlant les deux premiers liquides. Une inexactitude dans le jaugeage du lait, de l'éther et de l'alcool fausse les résultats.

Lorsque l'échantillon de lait à examiner est pauvre en beurre, on doit remplacer l'éther ordinaire par de l'éther

contenant de 3 à 3,5 pour 100 de ce corps gras. On soustrait ensuite du volume de la matière grasse le nombre de degrés au lacto-butyromètre donnés par l'éther chargé de beurre.

M. Marchand a fixé à 36gr,43 la proportion de beurre contenue ordinairement dans 1000 grammes de lait; le minimum serait de 30gr,55. Par conséquent tout lait commercial qui renferme moins de 30 grammes de beurre par litre a été écrémé. Si l'on admet une tolérance de 3 grammes, on doit rejeter le lait qui contient moins de 27 grammes de beurre par litre ou qui ne marque pas 6°,2 au lacto-butyromètre. 7°,5 correspondent à 30 grammes. Il importe de faire remarquer que le chiffre du beurre est très variable, même dans le lait pur; par conséquent le dosage seul de cette matière grasse ne suffit pas.

Quantités de beurre contenues dans un kilogramme de lait correspondantes aux degrés du lacto-butyromètre.

Degrés.	Poids du beurre.	Degrés.	Poids du beurre.	Degrés.	Poids du beurre.	Degrés.	Poids du beurre.	Degrés.	Poids du beurre.	Degrés.	Poids du beurre.
	gr		gr		gr		gr		gr		gr
0,0	12,60	5,1	24,48	10,2	36,36	15,3	48,25	20,4	60,13	25,5	72,02
0,1	12,83	5,2	24,71	10,3	36,60	15,4	48,48	20,5	60,36	25,6	72,25
0,2	13,07	5,3	24,95	10,4	36,83	15,5	48,72	20,6	60,60	25,7	72,48
0,3	13,30	5,4	25,18	10,5	37,06	15,6	48,95	20,7	60,83	25,8	72,71
0,4	13,53	5,5	25,41	10,6	37,30	15,7	49,18	20,8	61,06	25,9	72,95
0,5	13,76	5,6	25,65	10,7	37,53	15,8	49,42	20,9	61,30	26,0	73,18
0,6	14,00	5,7	25,88	10,8	37,76	15,9	49,65	21,0	61,53	26,1	73,41
0,7	14,23	5,8	26,11	10,9	38,00	16,0	49,88	21,1	61,76	26,2	73,65
0,8	14,46	5,9	26,35	11,0	38,23	16,1	50,11	21,2	62,00	26,3	73,88
0,9	14,70	6,0	26,58	11,1	38,46	16,2	50,34	21,3	62,23	26,4	74,11
1,0	14,93	6,1	26,81	11,2	38,70	16,3	50,58	21,4	62,46	26,5	74,34
1,1	15,16	6,2	27,04	11,3	38,93	16,4	50,81	21,5	62,69	26,6	74,58
1,2	15,40	6,3	27,28	11,4	39,16	16,5	51,04	21,6	62,93	26,7	74,81
1,3	15,63	6,4	27,51	11,5	39,40	16,6	51,28	21,7	63,16	26,8	75,04
1,4	15,86	6,5	27,74	11,6	39,63	16,7	51,51	21,8	63,39	26,9	75,28
1,5	16,09	6,6	27,98	11,7	39,86	16,8	51,74	21,9	63,63	27,0	75,51
1,6	16,33	6,7	28,21	11,8	40,10	16,9	51,97	22,0	63,86	27,1	75,74
1,7	16,56	6,8	28,44	11,9	40,33	17,0	52,21	22,1	64,09	27,2	75,98
1,8	16,79	6,9	28,68	12,0	40,56	17,1	52,44	22,2	64,33	27,3	76,11
1,9	17,03	7,0	28,91	12,1	40,80	17,2	52,68	22,3	64,56	27,4	76,34
2,0	17,26	7,1	29,14	12,2	41,03	17,3	52,91	22,4	64,79	27,5	76,57
2,1	17,49	7,2	29,37	12,3	41,26	17,4	53,14	22,5	65,03	27,6	76,81
2,2	17,73	7,3	29,61	12,4	41,49	17,5	53,37	22,6	65,26	27,7	77,04
2,3	17,96	7,4	29,84	12,5	41,73	17,6	53,61	22,7	65,49	27,8	77,27
2,4	18,19	7,5	30,07	12,6	41,96	17,7	53,84	22,8	65,72	27,9	77,51
2,5	18,42	7,6	30,31	12,7	42,19	17,8	54,07	22,9	65,96	28,0	77,74
2,6	18,66	7,7	30,54	12,8	42,42	17,9	54,31	23,0	66,19	28,1	77,97
2,7	18,89	7,8	30,77	12,9	42,66	18,0	54,54	23,1	66,42	28,2	78,21
2,8	19,12	7,9	31,01	13,0	42,89	18,1	54,77	23,2	66,66	28,3	78,44
2,9	19,36	8,0	31,24	13,1	43,13	18,2	55,00	23,3	66,89	28,4	78,67
3,0	19,59	8,1	31,47	13,2	43,36	18,3	55,24	23,4	67,12	28,5	78,91
3,1	19,82	8,2	31,70	13,3	43,59	18,4	55,47	23,5	67,36	28,6	79,14
3,2	20,05	8,3	31,94	13,4	43,83	18,5	55,71	23,6	67,59	28,7	79,37
3,3	20,29	8,4	32,17	13,5	44,06	18,6	55,94	23,7	67,82	28,8	79,61
3,4	20,52	8,5	32,40	13,6	44,29	18,7	56,17	23,8	68,05	28,9	79,84
3,5	20,75	8,6	32,64	13,7	44,52	18,8	56,40	23,9	68,29	29,0	80,07
3,6	20,99	8,7	32,87	13,8	44,76	18,9	56,64	24,0	68,52	29,1	80,30
3,7	21,22	8,8	33,10	13,9	44,99	19,0	56,87	24,1	68,75	29,2	80,54
3,8	21,45	8,9	33,34	14,0	45,22	19,1	57,10	24,2	68,99	29,3	80,77
3,9	21,68	9,0	33,57	14,1	45,46	19,2	57,34	24,3	69,22	29,4	81,00
4,0	21,92	9,1	33,80	14,2	45,69	19,3	57,57	24,4	69,45	29,5	81,24
4,1	22,15	9,2	34,03	14,3	45,92	19,4	57,80	24,5	69,68	29,6	81,47
4,2	22,39	9,3	34,27	14,4	46,16	19,5	58,03	24,6	69,92	29,7	81,70
4,3	22,62	9,4	34,50	14,5	46,39	19,6	58,27	24,7	70,15	29,8	81,93
4,4	22,85	9,5	34,73	14,6	46,62	19,7	58,50	24,8	70,38	29,9	82,17
4,5	23,08	9,6	34,97	14,7	46,85	19,8	58,73	24,9	70,62	30,0	82,40
4,6	23,32	9,7	35,20	14,8	47,09	19,9	58,97	25,0	70,85	30,1	82,64
4,7	23,55	9,8	35,43	14,9	47,32	20,0	59,20	25,1	71,08	30,2	82,87
4,8	23,78	9,9	35,67	15,0	47,55	20,1	59,43	25,2	71,32	30,3	83,10
4,9	24,02	10,0	35,90	15,1	47,79	20,2	59,67	25,3	71,55	30,4	83,33
5,0	24,25	10,1	36,13	15,2	48,02	20,3	59,90	25,4	71,78	30,5	83,57

Détermination de la crème.

On détermine la quantité de crème contenue dans le lait à l'aide d'une éprouvette graduée (fig. 165) en 100 parties égales. On la remplit de lait jusqu'au trait supérieur et on la met dans un lieu frais pendant 15 ou 18 heures. La crème se sépare peu à peu et forme à la surface une couche distincte. Lorsque la séparation est complète, on lit sur l'éprouvette le nombre de divisions occupées par la crème qui varie de 10 à 15. Lorsque le lait ne contient que 8 pour 100 de crème, il est écrémé ou additionné d'eau.

Ce moyen, qui fournit de bons résultats, a l'inconvénient d'exiger au moins 12 heures pour sa vérification. Il est utile de faire remarquer que le volume de la crème séparée dépend de la température et même de la forme du vase.

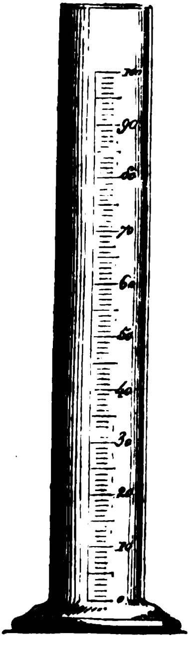


Fig. 165.

CHAPITRE XXVI.

ALCOOL.

L'alcool est un produit de la fermentation des liquides sucrés et s'obtient par la distillation des liqueurs alcooliques, telles que le vin, la bière, le cidre, ou d'autres liquides fermentés obtenus avec les pommes de terre, les betteraves, les céréales, etc. L'alcool, que l'on prépare dans les arts,

contient toujours une certaine quantité d'eau, et ce n'est que par l'emploi de certains corps avides d'eau, comme la chaux, le carbonate de potasse, qu'on parvient, dans les laboratoires, à préparer l'alcool anhydre ou absolu.

Les liquides spiritueux, que l'on rencontre dans le commerce et que l'on nomme *esprits* ou *eaux-de-vie*, sont des mélanges d'alcool et d'eau. Les eaux-de-vie sont formées de parties à peu près égales d'eau et d'alcool, tandis que les esprits contiennent beaucoup moins d'eau. La valeur de ces derniers dépend en général de la quantité d'alcool qu'ils contiennent, tandis que celle des eaux-de-vie s'apprécie moins par leur richesse alcoolique que par leur odeur et leur saveur.

Parmi les nombreux procédés qui étaient employés autrefois pour apprécier la valeur des eaux-de-vie et des esprits, l'essai connu sous le nom de *preuve de Hollande* est encore employé quelquefois. Il consiste à introduire dans un flacon la liqueur alcoolique que l'on veut essayer et à l'agiter vivement; si elle fait la perle, c'est-à-dire s'il se forme à la surface des gouttelettes, elle marque 19 degrés à l'aréomètre de Cartier et renferme environ la moitié de son volume d'alcool.

Cette eau-de-vie est devenue un type commercial, c'est ainsi que l'on nomme esprit troix-six celui dont 3 volumes mêlés avec 3 volumes d'eau donnent une eau-de-vie qui fait la perle et qui marque 19 degrés à l'aréomètre de Cartier.

Pour déterminer la richesse alcoolique, on se sert généralement, en France, de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac et de l'aréomètre de Cartier. Gay-Lussac a pris comme terme de comparaison (1) l'alcool anhydre en volume, à la température de 15 degrés, et en a représenté la force par $\frac{100}{100}$ ou par l'unité. Par conséquent, en admettant

(1) *Instruction sur l'alcoomètre centésimal.*

ce point de départ, la richesse d'une liqueur alcoolique est exprimée par le nombre de centièmes en volume d'alcool absolu qu'elle renferme à 15 degrés.

Gay-Lussac a imaginé un instrument connu sous le nom d'*alcoomètre centésimal* (fig. 166), qui est devenu légal; en effet, c'est d'après ses indications qu'on perçoit les droits sur les alcools. Cet instrument, qui est gradué à la température de 15 degrés, est divisé en 100 degrés représentant chacun $\frac{1}{100}$ d'alcool pur. Il marque 0 dans l'eau distillée et 100 dans l'alcool anhydre. Les autres degrés ont été obtenus en plongeant l'alcoomètre dans des mélanges formés de volumes connus d'eau et d'alcool. Lorsqu'on plonge cet instrument dans un liquide alcoolique, à la température de 15 degrés, il indique immédiatement la quantité réelle d'alcool. Ainsi, lorsqu'il s'enfonce jusqu'au degré 85, cela indique que sur 100 volumes l'esprit essayé contient 85 volumes d'alcool absolu. L'alcool qui marque 90 degrés renferme 90 volumes pour 100 d'aloool pur; celui qui ne marque que 50 degrés n'en contient que 50 volumes.

Gay-Lussac a appelé *degrés centésimaux* les degrés de l'alcoomètre qui font connaître les centièmes d'alcool. On exprime ceux-ci par la lettre *c*, et c'est ainsi que l'on dit 50^c, 86^c, 90^c, 100^c.

Fig. 166.

Après avoir déterminé, à l'aide de l'alcoomètre, la force d'un liquide spiritueux, on peut trouver facilement la quantité d'alcool qu'il renferme en multipliant le volume de ce liquide par le chiffre qui exprime sa force. Pour avoir, par exemple, la quantité d'alcool contenue dans 950 litres de liquide spiritueux de la force de 85^c, on multipliera 950 par 85 et l'on obtiendra 807^{lit},50 d'alcool.

Mais les indications de l'alcoomètre ne sont exactes qu'autant que l'essai est fait à la température de 15 degrés. Si le liquide spiritueux est au-dessus ou au-dessous de 15 degrés, on l'y ramène, soit en l'échauffant, soit en le refroidissant au moyen de l'eau, mais il est préférable de corriger les indications de cet instrument, à l'aide des tables dressées par Gay-Lussac.

Le volume de l'alcool observé à différentes températures est très variable, comme le prouvent les résultats suivants obtenus par Gay-Lussac :

Température.	Volume de l'alcool.	Température.	Volume de l'alcool.
78°,4	1000,0	38°,4	954,4
73,4	994,4	33,4	948,9
68,4	988,6	28,4	943,6
63,4	982,5	23,4	938,6
58,4	975,7	18,4	934,0
53,4	970,9	13,4	929,3
48,4	965,3	8,4	924,5
43,4	960,0	3,4	919,9

Ainsi, en représentant par 1000 le volume de l'alcool à son point d'ébullition, il n'est plus que de 919,9 à 3°,4.

On comprend donc que l'alcoomètre s'enfonce beaucoup plus dans les liquides spiritueux chauds que dans ceux qui sont froids, et que la température altère les indications de l'alcoomètre et le volume des liquides alcooliques. Ces variations peuvent s'élever, d'après la remarque de Gay-Lussac, à plus de 12 pour 100 de la valeur de l'alcool de 0 à 30 degrés. Il est donc important d'en opérer la correction.

Pour corriger les indications fournies par l'alcoomètre, lorsque la température n'est pas à 15 degrés, Gay-Lussac a construit des tables à l'aide desquelles on trouve la véritable force de l'alcool ramené à la température de 15 degrés et le volume réel d'alcool absolu qu'il renferme.

Nous donnons ci-après une partie seulement de la table pour la force réelle des liquides spiritueux. Elle comprend les degrés des eaux-de-vie et des esprits que l'on trouve le plus souvent dans le commerce. Nous renvoyons pour plus de détails à l'Instruction de Gay-Lussac.

La première colonne verticale de cette table indique les températures observées et la première ligne horizontale les degrés alcoométriques. Pour avoir la force réelle du liquide spiritueux essayé, on cherche dans la table le chiffre, qui se trouve au point où se coupent la colonne verticale dans laquelle se trouve le degré alcoométrique observé et la ligne horizontale qui indique la température.

Supposons que la force apparente d'un esprit soit de 86^c, à la température de 20 degrés, on trouvera, à l'endroit où se coupent la colonne verticale 86^c et la ligne horizontale 20°, 84,6, qui indique la force réelle de l'esprit. Supposons encore qu'un autre échantillon de liquide spiritueux ait une force apparente de 86^c à 10°, on trouvera par le même moyen que la véritable force de ce liquide est exprimée par 87,4. Si le degré alcoométrique avait été pris à 0°, cette force serait 89,9, que l'on trouve dans la ligne horizontale 0°.

On achète, par exemple, 500 litres d'eaux-de-vie, marquant 46^c, à la température de 6 degrés ; sa force réelle est 49,4 à 15 degrés. Cette même eau-de-vie marquerait 52^c, à la température de 22 degrés.

Si la force et la température du liquide spiritueux étaient exprimées en nombres fractionnaires, il faudrait, d'après les règles établies par Gay-Lussac, chercher d'abord la force réelle qui correspond au nombre entier et ajouter au résultat le nombre fractionnaire. Pour la température on prendrait le nombre entier le plus près de la fraction observée.

Température.	45°	46°	47°	48°	49°	50°	51°	52°	53°	54°	55°	56°	57°	58°	59°	60°
0°	50,7 1011	51,7 1011	52,6 1012	53,5 1012	54,5 1012	55,4 1012	56,4 1012	57,3 1012	58,3 1012	59,2 1012	60,2 1012	61,2 1012	62,1 1012	63,1 1013	64,1 1013	65,0 1013
1	50,3 1010	51,3 1011	52,2 1011	53,2 1011	54,2 1011	55,1 1011	56,0 1011	57,0 1011	57,9 1011	58,9 1011	59,9 1011	60,9 1011	61,8 1011	62,8 1012	63,8 1012	64,7 1012
2	49,9 1010	50,9 1010	51,8 1010	52,8 1010	53,8 1010	54,7 1010	55,7 1010	56,6 1010	57,6 1010	58,5 1010	59,5 1010	60,5 1011	61,5 1011	62,4 1011	63,4 1011	64,4 1011
3	49,6 1009	50,5 1009	51,5 1009	52,4 1009	53,4 1009	54,3 1009	55,3 1009	56,3 1009	57,2 1009	58,2 1010	59,2 1010	60,2 1010	61,1 1010	62,1 1010	63,1 1010	64,1 1010
4	49,2 1008	50,2 1008	51,1 1008	52,1 1008	53,0 1008	54,0 1009	55,0 1009	56,0 1009	56,9 1009	57,9 1009	58,9 1009	59,8 1009	60,8 1009	61,7 1009	62,7 1009	63,7 1009
5	48,8 1007	49,8 1007	50,7 1007	51,7 1008	52,7 1008	53,6 1008	54,6 1008	55,6 1008	56,6 1008	57,5 1008	58,5 1006	59,5 1008	60,4 1008	61,4 1008	62,4 1008	63,4 1008
6	48,4 1007	49,4 1007	50,4 1007	51,4 1007	52,4 1007	53,3 1007	54,3 1007	55,2 1007	56,2 1007	57,1 1007	58,1 1007	59,1 1007	60,1 1007	61,0 1008	62,0 1008	63,0 1008
7	48,1 1006	49,1 1006	50,1 1006	51,0 1006	52,0 1006	52,9 1006	53,9 1006	54,9 1006	55,9 1006	56,8 1006	57,8 1006	58,8 1006	59,8 1007	60,7 1007	61,7 1007	62,7 1007
8	47,7 1005	48,7 1005	49,7 1005	50,6 1005	51,6 1005	52,6 1005	53,6 1005	54,6 1005	55,5 1006	56,5 1006	57,5 1006	58,5 1006	59,5 1006	60,4 1006	61,4 1006	62,4 1006
9	47,3 1004	48,3 1004	49,3 1005	50,2 1005	51,2 1005	52,2 1005	53,2 1005	54,2 1005	55,1 1005	56,1 1005	57,1 1005	58,1 1005	59,1 1005	60,0 1005	61,0 1005	62,0 1005
10	46,9 1004	47,9 1004	48,9 1004	49,9 1004	50,9 1004	51,8 1004	52,8 1004	53,8 1004	54,8 1004	55,8 1004	56,8 1004	57,8 1004	58,8 1004	59,7 1004	60,7 1004	61,7 1004
11	46,6 1003	47,6 1003	48,6 1003	49,5 1003	50,5 1003	51,5 1003	52,5 1003	53,5 1003	54,4 1003	55,4 1003	56,4 1003	57,4 1003	58,4 1003	59,4 1003	60,4 1003	61,4 1003
12	46,2 1002	47,2 1002	48,2 1002	49,2 1002	50,2 1002	51,1 1002	52,1 1002	53,1 1002	54,1 1002	55,0 1002	56,0 1002	57,0 1002	58,0 1002	59,0 1002	60,0 1002	61,0 1002
13	45,8 1002	46,8 1002	47,8 1002	48,8 1002	49,8 1002	50,8 1002	51,8 1002	52,7 1002	53,7 1002	54,7 1002	55,7 1002	56,7 1002	57,7 1002	58,7 1002	59,7 1002	60,7 1002
	45,4	46,4	47,4	48,4	49,4	50,4	51,4	52,3	53,3	54,3 1001	55,3 1001	56,3 1001	57,3 1001	58,3 1001	59,3 1001	60,3 1001

15	45,0 1000	46,0 1000	47,0 1000	48,0 1000	49,0 1000	50,0 1000	51,0 1000	52,0 1000	53,0 1000	54,0 1000	55,0 1000	56,0 1000	57,0 1000	58,0 1000	59,0 1000	60,0 1000
16	44.6 999	45,6 999	46,6 999	47.6 999	48.6 999	49,6 999	50,6 999	51.6 999	52,6 999	53,6 999	54,6 999	55,6 999	56,6 999	57,6 999	58,6 999	59,6 999
17	44,2 998	45,2 998	46,2 998	47,2 998	48,3 998	49,3 998	50,3 998	51,3 998	52,3 998	53,3 998	54,3 998	55,3 998	56,3 998	57,3 998	58,3 998	59,3 998
18	43,8 998	44.9 998	45,9 998	46,9 998	47,9 998	48,9 998	49,9 998	50,9 998	51,9 998	52,9 998	53,9 998	54,9 998	55,9 998	56,9 997	57,9 997	58,9 997
19	43,5 997	44,5 997	45,5 997	46,5 997	47,5 997	48,5 997	49,5 997	50,6 997	51,6 997	52,6 997	53,6 997	54,6 997	55,6 997	56,6 997	57,6 997	58,6 997
20	43,1 996	44,1 996	45,1 996	46,1 996	47,2 996	48,2 996	49,2 996	50.2 996	51,2 996	52,2 996	53,2 996	54,2 996	55,2 996	56,2 996	57,2 996	58,2 996
21	42,7 996	43,7 996	44,8 996	45,8 996	46,8 995	47,8 995	48,8 995	49,8 995	50,8 995	51,8 995	52,9 995	53,9 995	54,9 995	55,9 995	56,9 995	57,9 995
22	42,3 995	433, 995	44,3 995	45,3 995	46,4 995	47,4 995	48,4 995	49,4 995	50,4 995	51,4 994	52,5 994	53,5 994	54,5 994	55,5 994	56,5 994	57,5 994
23	41,9 994	42,9 994	43,9 994	44,9 994	46,0 994	47,0 994	48,0 994	49,1 994	50,1 994	51,1 994	52.1 994	53,1 994	54,1 993	55,1 993	56,1 993	57,1 993
24	41,5 994	42,5 994	43,6 994	44,6 994	45,6 993	46,6 993	47,6 993	48,7 993	49,7 993	50,7 993	51,8 993	52,8 993	53,8 993	54,8 993	55,8 993	56,8 992
25	41,1 993	42.2 993	43,2 993	44,2 993	45,2 993	46,3 993	47,3 993	48,3 993	49,3 993	50,3 992	51,4 992	52,4 992	53,4 992	54,4 992	55,5 992	56,5 992
26	40,7 992	41,8 992	42,8 992	43.8 992	44,9 992	45,9 992	46,9 992	47,9 992	49,0 992	50,0 991	51,0 991	52,0 991	53,0 991	54,0 991	55,1 991	56,1 991
27	40,3 992	41,4 992	42,4 992	43,4 991	44,5 991	45,5 991	46,5 991	47,6 991	48,6 991	49,6 991	50,7 990	51,7 990	52,7 990	53,7 990	54,8 990	55,8 990
28	39,9 991	41,0 991	42,0 991	43,0 991	44,1 991	45,1 990	46,1 990	47,2 990	48,2 990	49,2 990	50,3 990	51,3 990	52,3 990	53,3 989	54,4 989	55.4 989
29	39,5 991	40,6 990	41.6 990	42,6 990	43,7 990	44.7 990	45.7 990	46,8 989	47,8 989	48,9 989	49,9 989	51,0 989	52,0 989	53,0 989	54,0 989	55,0 988
30	39.1 990	40,2 990	41,2 990	42,3 989	43,3 989	44,3 989	45,4 989	46,4 989	47,5 989	48.5 988	49.6 988	50,6 988	51,6 988	52,6 988	53,6 988	54,7 988

Tempé-rature.	81°	82°	83°	84°	85°	86°	87°	88°	89°	90°	91°	92°	93°	94°	95°	100°
0°	85,2 1014	86,2 1014	87,1 1014	88,0 1014	88,9 1014	89,9 1015	90,8 1015	91,7 1015	92,6 1015	93,6 1015	94,5 1015	95,3 1015	96,2 1015	97,1 1015	98,0 1015	
1	85,0 1013	85,9 1013	86,8 1013	87,8 1013	88,7 1013	89,6 1014	90,5 1014	91,5 1014	92,4 1014	93,3 1014	94,3 1014	95,1 1014	96,0 1014	96,9 1014	97,8 1014	
2	84,7 1012	85,6 1012	86,6 1012	87,5 1012	88,5 1012	89,4 1013	90,3 1013	91,2 1013	92,2 1013	93,1 1013	94,0 1013	94,9 1013	95,8 1013	96,7 1013	97,6 1013	
3	84,4 1011	85,4 1011	86,3 1011	87,3 1011	88,2 1011	89,2 1012	90,1 1012	91,0 1012	91,9 1012	92,9 1012	93,8 1012	94,7 1012	95,6 1012	96,5 1012	97,4 1012	
4	84,2 1011	85,1 1011	86,1 1011	87,0 1011	87,9 1011	88,9 1011	89,8 1011	90,8 1011	91,7 1011	92,7 1011	93,6 1011	94,5 1011	95,4 1011	96,3 1011	97,2 1011	
5	83,9 1010	84,8 1010	85,8 1010	86,7 1010	87,7 1010	88,6 1010	89,6 1010	90,5 1010	91,5 1010	92,4 1010	93,4 1010	94,3 1010	95,2 1010	96,1 1010	97,0 1010	
6	83,6 1009	84,5 1009	85,5 1009	86,5 1009	87,4 1009	88,4 1009	89,3 1009	90,2 1009	91,2 1009	92,2 1009	93,1 1009	94,1 1009	95,0 1009	95,9 1009	96,8 1009	
7	83,3 1008	84,2 1008	85,2 1008	86,2 1008	87,2 1008	88,1 1008	89,1 1008	90,0 1008	91,0 1008	91,9 1008	92,9 1008	93,9 1008	94,8 1008	95,7 1008	96,6 1008	
8	83,0 1007	84,0 1007	85,0 1007	85,9 1007	86,9 1007	87,9 1007	88,8 1007	89,8 1007	90,7 1007	91,7 1007	92,7 1007	93,6 1007	94,6 1007	95,5 1007	96,4 1007	
9	82,7 1006	83,7 1006	84,7 1006	85,7 1006	86,6 1006	87,6 1006	88,6 1006	89,5 1006	90,5 1006	91,5 1006	92,5 1006	93,4 1006	94,4 1006	95,3 1006	96,2 1006	
10	82,4 1005	83,4 1005	84,4 1005	85,4 1005	86,4 1005	87,4 1005	88,3 1005	89,3 1005	90,2 1005	91,2 1005	92,2 1005	93,2 1005	94,2 1005	95,1 1005	96,0 1005	
11	82,2 1004	83,1 1004	84,1 1004	85,1 1004	86,1 1004	87,1 1004	88,0 1004	89,0 1004	90,0 1004	91,0 1004	92,0 1004	92,9 1004	93,9 1004	94,9 1004	95,8 1004	
12	81,9 1003	82,9 1003	83,9 1003	84,8 1003	85,8 1003	86,8 1003	87,8 1003	88,7 1003	89,7 1003	90,7 1003	91,7 1003	92,7 1003	93,7 1003	94,7 1003	95,6 1003	
13	81,6 1002	82,6 1002	83,6 1002	84,6 1002	85,5 1002	86,5 1002	87,5 1002	88,5 1002	89,5 1002	90,5 1002	91,5 1002	92,5 1002	93,5 1002	94,4 1002	95,4 1002	
14	81,3 1001	82,3 1001	83,3 1001	84,3 1001	85,3 1001	86,3 1001	87,3 1001	88,2 1001	89,2 1001	90,2 1001	91,2 1001	92,2 1001	93,2 1001	94,2 1001	95,2 1001	

15	81,0 1000	82,0 1000	83,0 1000	84,0 1000	85,0 1000	86,0 1000	87,0 1000	88,0 1000	89,0 1000	90,0 1000	91,0 1000	92,0 1000	93,0 1000	94,0 1000	95,0 1000	100,0 1000
16	80,7 999	81,7 999	82,7 999	83,7 999	84,7 999	85,7 999	86,7 999	87,7 999	88,7 999	89,7 999	90,8 999	91,8 999	92,8 999	93,8 999	94,8 999	99,8 999
17	80,4 998	81,4 998	82,4 998	83,4 998	84,4 998	85,4 998	86,4 998	87,4 998	88,4 998	89,5 998	90,5 998	91,5 998	92,6 998	93,6 998	94,6 998	99,7 998
18	80,1 997	81,1 997	82,1 997	83,1 997	84,1 997	85,2 997	86,2 997	87,2 997	88,2 997	89,2 997	90,2 997	91,3 997	92,3 997	93,3 997	94,3 997	99,5 997
19	79,8 996	80,8 996	81,9 996	82,9 996	83,9 996	84,9 996	85,9 996	86,9 996	87,9 996	88,9 996	90.0 996	91,1 996	92,1 996	93,1 996	94,1 996	99,3 996
20	79,5 995	80,5 995	81,6 995	82,6 995	83,6 995	84,6 995	85,6 995	86,6 995	87,7 995	88,7 995	89,7 995	90,8 995	91,8 995	92,9 995	93,9 995	99,1 995
21	79.2 994	80,2 994	81,3 994	82,3 994	83,3 994	84.3 994	85,3 994	86,4 994	87,4 994	88,4 994	89,5 994	90,5 994	91,6 994	92,6 994	93,7 994	99,0 994
22	78,9 993	79,9 993	81,0 993	82,0 993	83,0 993	84,0 993	85,0 993	86,1 993	87,1 993	88.2 993	89,2 993	90,2 993	91,3 993	92,4 993	93,4 993	98,8 993
23	78,6 992	79.6 992	80,7 992	81,7 992	82,7 992	83,8 992	84,8 992	85,8 992	86,8 992	87,9 992	89,0 992	90,0 992	91,1 992	92,1 992	93,2 992	98,6 992
24	78,3 991	79,3 991	80,4 991	81,4 991	82,4 991	83,5 991	84,5 991	85,5 991	86,5 991	87,6 991	88,7 991	89,7 991	90,8 991	91,9 991	93,0 991	98,4 991
25	78,0 991	79,0 991	80,1 990	81,1 990	82,1 990	83.2 990	84,2 990	85,2 990	86,3 990	87,4 990	88,4 990	89,5 990	90,6 990	91,6 990	92,7 990	98,2 990
26	77,7 990	78,7 989	79,8 989	80.8 989	81,8 989	82,9 989	83,9 989	84,9 989	86,0 989	87,1 989	88,2 989	89,2 989	90,3 989	91,4 989	92,5 989	98,1 989
27	77,4 989	78,4 988	79.5 988	80,5 988	81,5 988	82,6 988	83,6 988	84,7 988	85,7 988	86,8 988	87,9 988	89,0 988	90,1 988	91,1 988	92,2 988	97,9 987
28	77,1 988	78,1 988	79,2 987	80.2 987	81,2 987	82,3 987	83,3 987	84,4 987	85,4 987	86,5 987	87,6 987	88,7 987	89,8 987	90,9 987	92,0 987	97,7 986
29	76,7 987	77,8 987	78,9 987	79,9 986	80,9 986	82,0 986	83,0 986	84,1 986	85,1 986	86,2 986	87,3 986	88,4 986	89,5 986	90,6 986	91,7 986	97,5 985
30	76,4 986	77,5 986	78,6 986	79,6 986	80,6 985	81,7 985	82,7 985	83.8 985	84,9 985	86,0 985	87,1 985	88,2 985	89,3 985	90.4 985	91,5 985	97,3 984

Lorsque la température des liquides spiritueux n'est pas de 15 degrés, on doit corriger leur volume, puisqu'on a adopté comme unité la valeur de l'alcool en volume à 15 degrés.

Supposons que 1000 litres d'alcool, à la température de 8 degrés, aient une force de 84ᶜ, sa force réelle sera de 85ᶜ,9, à 15 degrés. En élevant la température de cet alcool de 8 degrés à 15, les 1000 litres d'alcool augmenteront de volume et l'on aura 1007 litres. Ce dernier chiffre est inscrit en caractères plus petits dans la même case que le chiffre qui exprime la force réelle.

Si la température observée était supérieure à 15 degrés, le volume serait moindre; ainsi, 1000 litres d'alcool marquant 88ᶜ, à la température de 22 degrés, ont une force réelle de 86,1 et un volume de 993 litres à 15 degrés.

Dans le premier exemple, le nombre de litres d'alcool absolu contenus dans 1000 litres d'alcool à 8 degrés est de $1007 \times 0{,}859 = 865$ litres.

Dans le second exemple, on trouvera la richesse ou la quantité de litres d'alcool pur que renferment 1000 litres d'alcool par le calcul suivant : $993 \times 0{,}861 = 854^{\text{lit}},97$.

Lorsque la température est à 15 degrés, il n'y a aucune correction à faire et on a la quantité réelle d'alcool, en multipliant le volume de ce liquide par le chiffre qui exprime sa force.

La valeur de l'alcool dépend de son volume et de sa force, à la température de 15 degrés; il faut donc, pour déterminer exactement sa richesse, multiplier la force réelle par le volume corrigé. Ainsi 1000 litres d'alcool, d'une force apparente de 82ᶜ, à la température de 1 degré, ont pour force réelle 85,9, à 15 degrés et pour volume 1013 litres. Leur richesse est donc $0{,}859 \times 1013 = 870$ litres.

Pour éviter ces calculs, Gay-Lussac a formé une table de

richesse des liquides spiritueux. Nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire de la donner ici.

Francœur a proposé de remplacer les tables de Gay-Lussac par la formule suivante pour la correction des indications de l'alcoomètre, lorsque la température n'est pas à 15 degrés :

$$\text{Richesse} = c + 0{,}4t.$$

c indique le degré de l'alcoomètre et *t* la température. Pour appliquer cette formule, supposons que l'alcoomètre soit à 87^c et la température à 20°, on aura :

$$\text{Richesse} = 87 - (0{,}4 \times 5) = 85$$

Admettons également que l'alcoomètre marque 87^c et que la température du liquide spiritueux ne soit que de 10 degrés, on trouvera :

$$\text{Richesse} = 87 + (0{,}4 \times 5) = 89$$

Ces corrections ne sont pas parfaitement exactes.

On se sert encore dans le commerce d'un autre instrument connu sous le nom d'aréomètre de Cartier pour déterminer la richesse alcoolique. Il est donc nécessaire de connaître la correspondance de l'alcoomètre centésimal avec l'aréomètre de Cartier. Gay-Lussac a supposé que cet aréomètre marque 0 dans l'eau distillée à la température de 12°,5. La table suivante, dressée à 15 degrés, donne les indications de l'alcoomètre et de l'aréomètre plongés dans le même alcool. Les chiffres 1, 2, 3, placés entre les degrés de Cartier dans la table donnée dans la loi relative à l'alcoomètre centésimal, expriment des quarts de degrés.

Évaluation des degrés de l'aréomètre de Cartier en degrés centésimaux, à la température de 15° centigrades.

Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.
10	0,2	15	31,6	20	52,5	25	66,9	30	78,4	35	88	40	95,4
1	1,1	1	33	1	53,3	1	67,5	1	78,9	1	88,4	1	95,7
2	2,4	2	34,4	2	54,1	2	68,1	2	79,4	2	88,8	2	96
3	3,7	3	35,6	3	54,9	3	68,8	3	80	3	89,2	3	96,3
11	5,1	16	36,9	21	55,6	26	69,4	31	80,5	36	89,6	41	96,6
1	6,5	1	38,1	1	56,4	1	70	1	81	1	90	1	96,9
2	8,1	2	39,3	2	57,2	2	70,6	2	81,5	2	90,4	2	97,2
3	9,6	3	40,4	3	58,0	3	71,2	3	82	3	90,8	3	97,5
12	11,2	17	41,5	22	58,7	27	71,8	32	82,5	37	91,2	42	97,7
1	12,8	1	42,5	1	59,4	1	72,3	1	82,9	1	91,5	1	98,0
2	14,5	2	43,5	2	60,1	2	72,9	2	83,4	2	91,9	2	98,3
3	16,3	3	44,5	3	60,8	3	73,5	3	83,9	3	92,3	3	98,5
13	18,2	18	45,5	23	61,5	28	74	33	84,4	38	92,7	43	98,8
1	20	1	46,4	1	62,2	1	74,6	1	84,8	1	93	1	99,1
2	21,8	2	47,3	2	62,9	2	75,2	2	85,3	2	93,4	2	99,4
3	23,5	3	48,2	3	63,6	3	75,7	3	85,8	3	93,7	3	99,6
14	25,2	19	49,1	24	64,2	29	76,3	34	86,2	39	94,1	44	99,8
1	26,9	1	50,0	1	64,9	1	76,8	1	86,7	1	94,4		
2	28,5	2	50,9	2	65,5	2	77,3	2	87,1	2	94,7		
3	30,1	3	51,7	3	66,2	3	77,9	3	87,5	3	95,1		
15	31,6	20	52,5	25	66,9	30	78,4	35	88	40	95,4		

En parcourant cette table, on remarque que la valeur des degrés de Cartier est très inégale ; ainsi, tandis que la différence du 12e au 13e degré est exprimée par 7 degrés centésimaux, nous ne trouvons que 1,6 entre le 35e et le 36e degré.

Cette table ne donne que les indications de deux instruments dans le même alcool, mais comme ils ont été gradués à des températures différentes, ces indications ont besoin d'une correction.

Ainsi, si l'observation est faite à la température de 15 degrés, on aura immédiatement avec l'alcoomètre la richesse du liquide spiritueux, mais l'aréomètre de Cartier étant gradué à 12°,5, il est évident qu'il s'y enfoncera davantage et donnera par conséquent des résultats inexacts. On trouve

facilement par le calcul la force de l'alcool correspondant à la différence qui existe entre 15 et 12,5, mais il vaut mieux faire usage de la table suivante due à Gay-Lussac :

Évaluation de la force des liquides spiritueux en degrés centésimaux et en degrés de Cartier.

Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.	Degrés centésim.	Degrés de Cartier.
0	10,00	26	13,98	52	19,56	78	29,46
1	10,19	27	14,12	53	19,88	79	29,93
2	10,38	28	14,26	54	20,18	80	30,41
3	10,57	29	14,42	55	20,50	81	30,89
4	10,75	30	14,57	56	20,84	82	31,39
5	10,93	31	14,73	57	21,16	83	31,89
6	11,11	32	14,90	58	21,48	84	32,41
7	11,29	33	15,07	59	21,81	85	32,96
8	11,45	34	15,24	60	22,15	86	33,51
9	11,62	35	15,43	61	22,51	87	34,07
10	11,76	36	15,63	62	22,87	88	34,64
11	11,91	37	15,83	63	23,24	89	35,25
12	12,07	38	16,02	64	23,61	90	35,87
13	12,22	39	16,22	65	23,98	91	36,50
14	12,36	40	19,43	66	24,35	92	37,15
15	12,50	41	16,66	67	24,73	93	37,81
16	12,63	42	16,88	68	25,11	94	38,52
17	12,77	43	17,12	69	25,51	95	39,29
18	12,90	44	17,37	70	25,93	96	40,09
19	13,02	45	17,62	71	26,34	97	40,92
20	13,17	46	17,88	72	26,77	98	41,82
21	13,30	47	18,14	73	27,22	99	42,75
22	13,42	48	18,42	74	27,65	100	43,84
23	13,55	49	18,69	75	28,09		
24	13,70	50	18,97	76	28,54		
25	13,84	51	19,26	77	28,99		

M. Marozeau a essayé de déterminer les densités de l'alcool qui correspondent aux degrés de l'alcoomètre ; pour cela, il a comparé les volumes de l'alcool sous le même poids. Bien que la méthode par immersion ne conduise pas généralement à des résultats d'une grande précision, elle a l'avantage d'être prompte et facile et de rendre des services au commerce et à l'industrie.

Les degrés de l'alcoomètre étant inégaux, M. Marozeau s'est servi de la relation établie par Gay-Lussac entre l'alcoomètre et l'aréomètre de Cartier pour avoir les densités qui correspondent aux degrés de l'alcoomètre.

L'alcoomètre ayant été gradué à la température de 15 degrés centigrades, M. Marozeau a pris pour unité la densité de l'eau distillée à 15 degrés pour dresser la table suivante :

Densités données par l'alcoomètre à la température de 15 degrés centigrades.

Degrés de l'alcool.	Densités.	Degrés de l'alcool.	Densités.	Degrés de l'alcool.	Densités.	Degrés de l'alcool.	Densités.
0	1,000	26	0,970	52	0,932	78	0,871
1	0,999	27	0,969	53	0,930	79	0,868
2	0,997	28	0,968	54	0,928	80	0,865
3	0,996	29	0,967	55	0,926	81	0,863
4	0,994	30	0,966	56	0,924	82	0,860
5	0,993	31	0,965	57	0,922	83	0,857
6	0,992	32	0,964	58	0,920	84	0,854
7	0,990	33	0,963	59	0,918	85	0,851
8	0,989	34	0,962	60	0,915	86	0,848
9	0,988	35	0,960	61	0,913	87	0,845
10	0,987	36	0,959	62	0,911	88	0,842
11	0,986	37	0,957	63	0,909	89	0,838
12	0,984	38	0,956	64	0,906	90	0,835
13	0,983	39	0,954	65	0,904	91	0,832
14	0,982	40	0,953	66	0,902	92	0,829
15	0,981	41	0,951	67	0,899	93	0,826
16	0,980	42	0,949	68	0,896	94	0,822
17	0,979	43	0,948	69	0,893	95	0,818
18	0,978	44	0,946	70	0,891	96	0,814
19	0,977	45	0,945	71	0,888	97	0,810
20	0,976	46	0,943	72	0,886	98	0,805
21	0,975	47	0,941	73	0,884	99	0,800
22	0,974	48	0,940	74	0,881	100	0,795
23	0,973	49	0,938	75	0,879		
24	0,972	50	0,936	76	0,876		
25	0,971	51	0,934	77	0,874		

CHAPITRE XXVII.

ALCALIS ORGANIQUES.

On a donné le nom d'*alcaloïmétrie* aux divers moyens qu'on a proposés pour doser les alcalis organiques contenus dans certains végétaux ; mais la plupart des procédés employés jusqu'ici pour le dosage de ces substances appartiennent à la méthode ordinaire. Ils sont, du reste, longs et d'une application difficile. La détermination des alcalis organiques par les volumes n'a été tentée que pour la nicotine, la morphine, la quinine et la cinchonine.

ARTICLE PREMIER. — Nicotine.

La nicotine, si remarquable par ses caractères chimiques et par son action sur l'économie animale, existe en proportion assez considérable dans le tabac. Son dosage offre un grand intérêt, au point de vue de la fabrication de ce produit.

Nous devons à M. Schlœsing un procédé ingénieux, à l'aide duquel on peut doser la nicotine dans les tabacs. Il consiste à la séparer par l'ammoniaque, à la dissoudre dans l'éther et à en déterminer la proportion au moyen d'une liqueur titrée d'acide sulfurique, après avoir chassé l'excès d'ammoniaque.

Pour faire cette analyse, on réduit le tabac en poudre, on en pèse 10 grammes pour le dosage de la nicotine et 10 autres grammes que l'on fait sécher dans une étuve pour avoir la proportion d'eau.

La nicotine est déplacée par l'ammoniaque, puis elle est dissoute, à l'aide de l'éther, dans un appareil à distillation continue (fig. 167), composé d'un petit ballon tubulé *a*, où s'opère l'ébullition de l'éther ; au col de ce ballon est adapté

un tube qui traverse un manchon en verre *c*, dans lequel on fait circuler de bas en haut un courant d'eau froide. Les vapeurs éthérées qui s'échappent du ballon par le tube *b* se condensent dans le tube *d*, qui contient le tabac et dont l'extrémité inférieure porte dans le même ballon la liqueur chargée de nicotine.

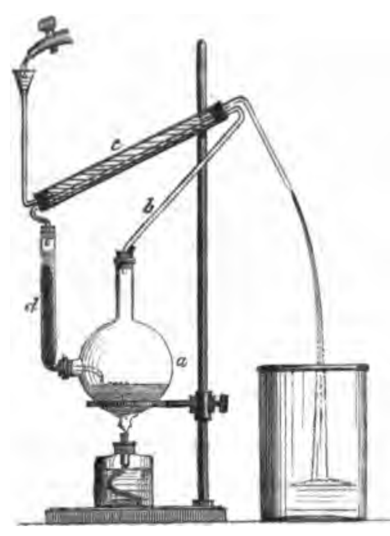


Fig. 167.

On introduit dans le tube *d* les 10 grammes de tabac par petites portions, en ayant le soin d'ajouter à chacune d'elles une goutte d'ammoniaque, et l'on verse dans le ballon l'éther nécessaire pour épuiser le tabac. Cela étant fait, on procède à la distillation de l'éther. L'épuisement n'est complet qu'au bout de 3 ou 4 heures et, pour s'en assurer, on recueille quelques gouttes de l'éther qui s'écoule du tube, on les fait évaporer et on reconnaît, en chauffant le résidu, qu'il ne répand pas l'odeur de la nicotine.

Lorsque l'épuisement est terminé, on retire le tube à tabac, on le remplace par un petit récipient et l'on ferme la tubulure du ballon. Puis on fait bouillir l'éther afin de se débarrasser du gaz ammoniac dissous, et on arrête la distillation lorsque les vapeurs éthérées ne renferment ni nicotine, ni ammoniaque. Il importe, dans cette opération, d'éviter une élévation de température, afin qu'il n'y ait pas de perte de nicotine.

Dès qu'on a chassé le gaz ammoniac, on décante la liqueur éthérée dans une petite capsule, on lave le ballon de l'éther, que l'on verse également dans la capsule, et on laisse évaporer à l'air libre.

D'après les expériences de M. Schlœsing, 10 grammes de tabac fournissent de 2 à 8 décigrammes de nicotine, que l'on peut doser avec une solution normale d'acide sulfurique de manière à obtenir une approximation de $\frac{1}{100}$. 500 d'acide sulfurique réel neutralisant 2025 de nicotine, ce rapport devra être pris pour base dans la préparation de cette liqueur titrée.

Lorsqu'on fait bouillir la solution titrée de nicotine pour expulser l'ammoniaque, on observe qu'il se sépare dans la liqueur des flocons bruns qui forment une substance molle, résineuse et possédant l'odeur de nicotine. Il importe, en neutralisant la solution par l'acide titré, de diviser cette matière dans la liqueur même, afin qu'elle ne retienne pas de nicotine libre.

M. Schlœsing a examiné la question de savoir si la nicotine préexiste dans le tabac ou si elle se produit pendant sa préparation sous l'influence de la potasse ; suivant ce chimiste, cette dernière supposition doit être rejetée. En effet, la soude, la chaux, l'ammoniaque, la baryte, la magnésie elle-même peuvent déplacer la nicotine. Sous l'influence des carbonates et des bicarbonates alcalins, dans une dissolution bouillante de tabac, il se dégage des vapeurs de nicotine. Quand on fait bouillir de l'éther ou de l'alcool sur du tabac et qu'on ajoute à la dissolution filtrée de l'acide oxalique, on obtient un précipité d'oxalate de nicotine. La dissolution alcoolique précipite par le bichlorure de mercure et donne naissance à un sel double de mercure et de nicotine. Enfin, la dissolution aqueuse de tabac étant concentrée répand l'odeur caractéristique de la nicotine.

M. Schlœsing a reconnu, par un grand nombre de dosages, qu'en suivant son procédé, l'épuisement du tabac est complet. Il dit avoir constaté également qu'en faisant bouillir un mélange d'éther et d'ammoniaque, le liquide est entièrement débarrassé d'ammoniaque vers le milieu de la distillation. Il a observé les mêmes phénomènes en opérant sur un mélange d'éther, de nicotine et d'ammoniaque. Il est très important de séparer complétement l'ammoniaque, car la présence d'une faible quantité de cet alcali produirait une erreur considérable.

On s'est demandé si le gaz ammoniac, en se dégageant, n'entraîne pas des vapeurs de nicotine; mais des expériences directes, faites par M. Schlœsing, prouvent qu'il ne se dégage pas de nicotine pendant l'ébullition du liquide éthéré et ammoniacal.

On lui a objecté que le tabac contient peut-être deux alcalis organiques. Cette supposition est peu probable, par la raison que jusqu'ici on n'a pu obtenir, à l'aide de divers procédés, que de la nicotine. Mais, en supposant qu'il existât, à côté de la nicotine, un autre alcali organique, M. Schlœsing s'est assuré qu'il ne nuirait pas au dosage de la nicotine, puisque l'éther ammoniacal ne dissout pas d'autre alcali organique.

Les faits qui précèdent ne semblent laisser aucun doute sur l'exactitude des résultats fournis par ce mode de dosage; mais voici une expérience, due à M. Schlœsing, qui est plus concluante que les autres :

On a épuisé 10 grammes de tabac du Lot par l'éther ammoniacal; on a précipité la nicotine à l'état d'oxalate; on a isolé cet alcali par l'ammoniaque, et, après avoir séparé toutes les matières étrangères, on a trouvé par la pesée $0^{gr},768$ de nicotine. Le dosage par les volumes avait

donné dans une expérience préalable 0gr,796, chiffre assez rapproché du premier.

Nous faisons connaître dans le tableau suivant les résultats obtenus par M. Schlœsing, en opérant sur les principaux tabacs de France et d'Amérique :

Tabacs de France.

Noms des tabacs.	Eau pour 100.	Quantité employée.	Liqueur titrée employée.	Titre de la liqueur.	Nicotine pour 100 de tabac sec.
Lot..........	5,00	gr 10	gr 16,64	gr 22,16 pour 1 gr. de nicotine.	7,96
Lot-et-Garonne..	5,30	10	15,05	Id.	7,34
Nord.........	5,93	10	15,70	Id.	6,58
Ille-et-Vilaine..	6,35	10	13,05	Id.	6,29
Pas-de-Calais...	7,00	10	10,17	Id.	4,91
Alsace........	8,32	10	6,53	Id.	3,21
Tabacs d'Amérique.					
Virginie.......	8,63	gr 10	gr 13,910	gr 22,16 pour 1 gr. de nicotine.	6,87
Kentucky......	7,95	10	5,710	10,189 pour 1 gr. de nicotine.	6,09
Maryland......	9,00	7	1,435	Id.	2,29
Havane.......	»	»	»	»	moins de 2 p. 100.

Le dosage de la nicotine appliqué au tabac en poudre se fait, comme nous l'avons indiqué précédemment pour les feuilles de tabac. M. Schlœsing y a trouvé 2,04 de nicotine pour 100 de poudre sèche ; mais, comme le tabac en poudre renferme ordinairement 33 pour 100 d'eau, la quantité de nicotine ne dépasse pas 1,36 pour 100. Le

tabac en poudre perd donc pendant la fabrication les deux tiers environ de cet alcali.

Si l'on traite le tabac en poudre par de l'éther exempt d'ammoniaque, on lui enlève complétement la nicotine qu'il renferme, et qui s'y trouve en très grande partie à l'état d'acétate soluble dans l'éther.

Le tabac en poudre contient une proportion considérable d'ammoniaque qui y est à l'état de sel; on ne comprendrait pas, en effet, que l'ammoniaque libre pût exister à côté d'un sel de nicotine.

ARTICLE II. — MORPHINE.

On trouve dans le commerce trois sortes principales d'opium : l'opium de Smyrne, l'opium de Constantinople et l'opium d'Égypte ou d'Alexandrie, dont la richesse en morphine est très variable, puisque, d'après les recherches de plusieurs observateurs, ils contiennent depuis 3 jusqu'à 13 pour 100 de cet alcali organique.

L'opium renferme trois substances essentielles, la morphine, la codéine et la narcotine, mais on admet généralement qu'il doit ses propriétés, au moins en très grande partie, à la morphine. Le dosage de la morphine offre donc un très grand intérêt, et l'on comprend les efforts que l'on a faits depuis quelques années pour en déterminer la proportion dans l'opium du commerce.

Un des meilleurs moyens pour essayer l'opium consiste à délayer 15 grammes de ce produit dans 60 grammes d'alcool à 70^{c}, et à passer à travers un linge; on exprime le résidu, et on le traite une seconde fois par 40 grammes d'alcool. On verse dans un flacon à large ouverture les teintures ainsi obtenues, et l'on y ajoute 4 grammes d'ammoniaque. La morphine et la narcotine cristallisent et, au bout d'un jour ou deux, on sèche le dépôt cristallin, on le

réduit en poudre, et on le traite par l'éther pour dissoudre la narcotine. Le résidu composé de morphine est ensuite séché et pesé.

Le procédé de dosage de la morphine, que M. Fordos a fait connaître récemment, se rattache, sous quelques rapports, à la méthode des volumes. Voici comment on opère : on fait macérer 15 grammes d'opium bien divisé dans 60 grammes d'eau, et l'on agite de temps en temps. Au bout de vingt-quatre heures de macération, on verse le mélange sur un filtre qu'on lave plusieurs fois avec de l'eau, afin d'épuiser complétement l'opium.

Cela étant fait, on mesure la liqueur filtrée, on en prend le tiers, et l'on y verse goutte à goutte de l'ammoniaque, à l'aide d'une burette graduée en centimètres cubes et en dixièmes de centimètres cubes, jusqu'à ce que cette liqueur laisse dégager une légère odeur ammoniacale. Cela indique que toute la morphine est précipitée. On note alors le volume d'ammoniaque employé.

Les deux autres tiers de la solution, qui correspondent à 10 grammes d'opium, sont traités par un volume égal d'alcool à 85ᶜ, et le double de l'ammoniaque absorbé dans le premier essai. La liqueur, abandonnée à elle-même dans un flacon bouché à l'émeri, laisse déposer des cristaux formés de morphine et de narcotine. Ces cristaux, recueillis sur un petit filtre, sont lavés successivement par 15 centimètres cubes d'alcool à 40ᶜ, 10 centimètres cubes d'éther sulfurique, et en deux fois par 15 centimètres cubes de chloroforme qui entraîne la narcotine. On lave de nouveau le filtre avec de l'éther, et l'on pèse les cristaux de morphine.

On pourrait déduire approximativement la proportion de morphine de la quantité d'ammoniaque employée dans le premier essai, puisque, en traitant l'opium par de l'eau,

on ne dissout que peu de narcotine et de matières colorantes et résineuses; mais le lavage par le chloroforme est une opération tellement simple qu'il est préférable d'y avoir recours et de séparer entièrement la narcotine.

ARTICLE III. — Quinine et Cinchonine.

M. Henry a eu l'idée de précipiter la quinine et la cinchonine par une liqueur titrée. Mettant à profit la propriété qu'a l'acide iodique de former, avec la plupart des alcaloïdes dissous dans l'alcool, des précipités insolubles, il a préparé une solution normale d'acide iodique pour doser les alcaloïdes des quinquinas dissous dans l'alcool, mais ce mode d'essai ne fournit que des résultats incertains.

Plus tard, M. Henry a employé, au lieu d'acide iodique, une solution d'acide tannique qui forme un précipité insoluble dans l'eau avec la plupart des alcalis organiques, et notamment avec la quinine et la cinchonine.

Si l'on dissout dans l'eau de l'acide tannique pur préparé par le procédé de M. Pelouze, et si, après avoir rempli de cette dissolution une burette graduée, on la verse goutte à goutte dans une solution alcoolique de quinine et de cinchonine, il se forme un précipité blanc, volumineux, insoluble dans l'eau. On continue à verser de nouvelles mesures de liqueur jusqu'à cessation complète de précipité; on note alors les centimètres cubes de solution normale employée, et l'on en multiplie le nombre par la quantité de tannin que contient chaque centimètre cube pour avoir le tannin employé dans l'essai.

Si l'on admet que 2 équivalents ou 5300 d'acide tannique se combinent avec 1 équivalent ou 2025 de quinine, ou bien avec 1925 de cinchonine, on peut déduire la quantité d'alcaloïde de la liqueur *alcaloïmétrique* employée.

On prépare la liqueur d'épreuve en dissolvant dans l'eau distillée froide 5gr,300 d'acide tannique pur, et en ajoutant à la dissolution assez d'eau pour former un volume de 100 centimètres cubes. 1 centimètre cube de cette liqueur contient 0gr,0530 d'acide tannique, et représente 0gr,0202 de quinine ou 0gr,0192 de cinchonine. Ainsi, il suffira de multiplier dans l'essai des quinquinas le nombre de centimètres cubes de liqueur acide employée par 0gr,0202, pour avoir la quantité de quinine contenue dans le quinquina analysé.

M. Henry conseille de procéder à l'essai du quinquina par le procédé suivant : on pèse 5 kilogrammes de quinquina que l'on réduit en poudre fine; on en prend 500 grammes que l'on traite à plusieurs reprises par l'alcool à 85c bouillant, acidulé par 8 grammes d'acide sulfurique. On passe, on exprime, et l'on ajoute à la liqueur acide une quantité convenable d'oxyde de plomb, qui la décolore complétement. On filtre, puis on précipite le plomb et la chaux que pourrait contenir l'alcool par une quantité convenable d'oxalate d'ammoniaque. Si la liqueur alcoolique devient alcaline, on la sature par l'acide sulfurique, puis on fait évaporer jusqu'à siccité et l'on reprend le résidu par de l'eau distillée légèrement acidulée ; on filtre, et l'on opère sur la dixième partie de la liqueur filtrée, comme nous l'avons dit précédemment. On ajoute à cette solution la liqueur titrée, et, vers la fin de l'opération, on filtre, et l'on continue à verser de l'acide tannique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité.

Ce procédé, convenablement employé, peut fournir d'assez bons résultats ; cependant nous ferons remarquer de nouveau que la méthode, qui repose sur la cessation des précipités, est généralement infidèle.

CHAPITRE XXVIII.

INDIGO.

L'indigo est une des matières colorantes les plus belles et les plus utiles pour l'art du teinturier. On le retire de quelques plantes du genre *Indigofera*, que l'on cultive en Amérique, en Égypte et dans diverses contrées de l'Asie. On l'obtient également avec le *Polygonum tinctorium* et l'*Isatis tinctoria*.

On trouve dans le commerce plusieurs sortes d'indigos qui portent le nom des pays qui les fournissent, tels sont les indigos de Guatemala, de Manille, du Bengale, de Coromandel, du Brésil, d'Égypte, etc. On distingue les nombreuses variétés qui forment chaque sorte, par des noms particuliers qui rappellent leurs propriétés, leur aspect, leur pureté, etc.

D'après M. Chevreul, on trouve dans l'indigo de Guatemala desséché, les matières suivantes :

Ammoniaque, matière verte, extractif et gomme...	12
Matière verte et résine rouge....................	36
Carbonate de chaux, oxyde de fer et alumine.......	4
Silice.......................................	3
Indigo bleu..................................	45
	100

Les indigos du commerce présentent de grandes variations dans leur richesse colorante, et, lorsqu'on les juge d'après le toucher, leur aspect extérieur, leur nuance, leur densité, etc., on peut se tromper facilement de 15 à 30 pour 100 sur leur valeur.

Ces variations dépendent du mode de fabrication, des soins qu'on y a apportés, et particulièrement des fraudes dont les indigos sont si souvent l'objet.

On détermine par les procédés ordinaires la quantité d'eau et de matières terreuses qu'ils contiennent, et l'on reconnaît par des moyens convenables la présence de la fécule, de la résine, du bleu de Prusse et de diverses autres matières que l'on y introduit. Parmi les substances qui composent les indigos, l'indigotine est la seule qu'il importe de doser avec exactitude.

On y parvient à l'aide de plusieurs méthodes ; ainsi M. Chevreul a proposé de dissoudre 1 gramme d'indigo pur dans 6gr,12 d'acide sulfurique concentré, et d'y ajouter assez d'eau pour former 2 litres de liqueur. Les indigos que l'on veut essayer sont dissous dans la même quantité d'acide et d'eau. Cela étant fait, on prend 20 centimètres cubes de chaque dissolution, et l'on y plonge 1 gramme d'écheveaux de laine. La couleur de la laine fait connaître la richesse relative des indigos. La durée de l'immersion doit être la même dans tous les essais.

On peut évaluer aussi la valeur des indigos, en dissolvant 1 gramme de cette substance dans 20 grammes d'acide sulfurique, en étendant la dissolution de manière à l'amener au volume de 2 litres et en l'examinant au colorimètre.

Le procédé que M. Schlumberger emploie consiste à dissoudre l'indigo dans de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, à étendre la dissolution de beaucoup d'eau, et à la décolorer à l'aide de l'hypochlorite de chaux, qui n'agit, selon l'auteur, que sur l'indigo. La quantité d'hypochlorite de chaux nécessaire pour décolorer les indigos est proportionnelle à leur richesse colorante.

Avant de faire cet essai, on prépare de l'indigo pur qui doit servir de terme de comparaison. Ainsi, si le pouvoir colorant de l'indigo pur est représenté par 100, la valeur des indigos essayés sera exprimée par des nombres qui

ont connaître la proportion d'indigotine qu'ils contiennent. M. Schlumberger emploie l'indigo pur pour chaque essai, comparativement aux indigos du commerce.

Pour préparer l'indigo pur, on recueille l'écume qui se forme sur les cuves bleues désoxydées par la chaux, et le sulfate de protoxyde de fer, on la traite par un excès d'acide chlorhydrique étendu d'eau, on lave avec soin le dépôt, on le dessèche et on le conserve dans un flacon bouché à l'émeri.

Si on ne peut pas opérer sur les écumes qui se forment dans les cuves d'indigo, on traite une partie d'indigo par trois parties de chaux vive éteinte avec de l'eau, trois parties de sulfate de protoxyde de fer et 50 parties d'eau. On agite pendant quelques heures, on laisse reposer, puis on décante le liquide clair que l'on agite encore au contact de l'air pour oxyder et précipiter l'indigo.

Voici comment s'opère l'essai de l'indigo : on met dans une petite capsule de porcelaine 1 gramme d'indigo pulvérisé et broyé, on y verse, à l'aide d'une pipette, 12 ou 15 grammes d'acide sulfurique de Nordhausen pur, ou au moins exempt d'acide sulfureux, on broie l'indigo avec l'acide, au moyen d'un petit pilon de porcelaine, et on place le mélange, pendant quelques heures, dans un endroit chauffé à 50 ou 60 degrés.

D'un autre côté, on mesure un litre d'eau distillée, que l'on met dans un vase à précipiter, on en prend un volume égal à celui de la dissolution d'indigo, et l'on mêle les deux liquides. On broie de nouveau avec le pilon en porcelaine, ou ajoute encore de l'eau ; enfin on verse le tout dans le vase à précipiter.

Après avoir dissous complétement l'indigo, on prépare une dissolution d'hypochlorite de chaux, marquant un degré environ à l'aréomètre de Baumé.

On mesure alors dans une éprouvette alcalimétrique, divisée en 100 degrés, la solution de sulfate d'indigo, dont on verse une partie dans une capsule de porcelaine, et l'on y ajoute 5 centimètres cubes d'hypochlorite de chaux que l'on prend avec une pipette graduée.

Si la teinte du mélange devient immédiatement jaune, cela indique qu'il contient un excès d'hypochlorite de chaux ; dans ce cas, on verse goutte à goutte la solution d'indigo jusqu'à ce que la couleur soit verdâtre. On note alors le nombre de degrés de sulfate d'indigo qu'il a fallu employer pour obtenir ce degré de décoloration, et on recommence l'opération, afin d'obtenir par une seule addition d'hypochlorite de chaux au sulfate d'indigo une faible teinte verte olivâtre.

On procède de la même manière au dosage de l'indigo pur et des indigos du commerce, et l'on peut opérer à la fois sur plusieurs échantillons.

On comprend que la richesse de l'indigo doit être en raison inverse de la quantité de dissolution bleue employée à la décoloration ; si l'on connaît le nombre de degrés employés avec l'indigo pur et avec celui qu'on veut essayer, on aura la proportion de matière colorante pure, contenue dans 100 parties d'indigo, en multipliant par 100 les degrés employés avec l'indigo pur et en divisant le produit obtenu par le nombre de degrés de l'indigo du commerce. Ainsi, supposons que l'hypochlorite de chaux soit décoloré par 50 degrés du premier et par 62 du second, on aura :

$$\frac{100 \times 50}{62} = 80,64$$

Ainsi, 100 parties d'indigo du commerce contiennent dans cette supposition 80,64 d'indigo pur.

Si l'on divise le prix coûtant de l'indigo par son degré de pureté, on trouve le prix d'un degré d'indigotine.

Pour obtenir des résultats exacts, il est important que les échantillons d'indigo soient dans le même état hygrométrique que la masse dont on veut déterminer le pouvoir colorant.

On reconnaît facilement le moment où la dissolution d'indigo pur est entièrement décolorée ; elle devient jaune, et il suffit d'y ajouter un seul degré de cette dissolution pour obtenir une teinte bleuâtre. Avec les indigos de qualité inférieure, on saisit plus difficilement ce point.

M. Schlumberger a préféré prendre un volume déterminé d'hypochlorite de chaux et faire varier celui du sulfate d'indigo, par la raison que la solution d'indigo peut être étendue de beaucoup d'eau, et fournit ainsi des résultats plus exacts.

M. Schlumberger a fait de nombreuses expériences pour démontrer la précision avec laquelle on peut déterminer, à l'aide de son procédé, la quantité de matière colorante pure que renferment les indigos du commerce.

Voici quelques résultats qu'il a obtenus en opérant sur diverses espèces d'indigos :

DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE ET DE LA QUALITÉ DES INDIGOS.	Quantité d'indigotine pour 100 parties d'indigo.
Indigo de Java, beau violet	71
— fin violet	88
— fin violet	78
— surfin violet	85
— surfin violet	84
— pourpre	89
— surfin violet	81
— beau violet	71
— pourpre	89

DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE ET DE LA QUALITÉ DES INDIGOS.		Quantité d'indigotine pour 100 parties d'indigo.
Indigo de Java, surfin pourpre		96
— surfin violet		74
— surfin pourpre		84
— beau bleu	Renfermés dans une même caisse ; non assortis.	88
— bleu violet		85
— bleu violâtre		84
— bleu violet foncé		77
— bleu violet terne	Renfermés dans une même caisse ; non assortis.	72
		64
— bleu noir		73
— beau bleu	Renfermés dans une même caisse.	63
— fin violet pourpre		56
— bleu noir		
Indigo de Bengale, fin violet		85
— fin violet		78
— fin violet		82
— fin violet		79
— surfin violet		82
— fin violet		74
— fin violet		70
— surfin violet		80
— fin violet		83
— surfin violet		78
— surfin pourpre		95
— fin violet rouge		75
— bas cuivré très dur		45
— violet		66
— fin violet pourpre		73
Indigo caraque		81
— caraque		70
— caraque		59
— caraque		75
— caraque		66
— caraque		56
Indigo Guatemala flor		55
— de Kurpat		74
— de Kurpat		78
Indigo bleu violet	Renfermés dans une même caisse.	68
— bleu violâtre		54
— bleu violâtre	Renfermés dans une même caisse.	64
— bleu foncé		64
— bleu violet	Idem.	63
— bleu violet foncé		60
Indigo de Madras		58
— de Madras		42

DÉSIGNATION DE L'ESPÈCE ET DE LA QUALITÉ DES INDIGOS.		Quantité d'indigotine pour 100 parties d'indigo.
Indigo de Madras		32
Indigo de Manille, bleu	Renfermés dans une même caisse.	50
— bleu foncé		42
— bleu ordinaire	Idem.	42
— bleu très foncé		40
Indigo de Bombay, bleu clair	Idem.	35
— bleu terne		31
— taché (très sale)		29
— brun noir		27
Indigo des Philippines		43
Indigo du *Polygonum tinctorium*		43
— du *Polygonum tinctorium*		34
— du *Polygonum tinctorium*		28
— du *Polygonum tinctorium*		14

CHAPITRE XXIX.

URINE.

L'urine sécrétée par les reins sépare du sang les matières qui passent en excès dans l'économie, ou qui résultent de l'accomplissement des fonctions physiologiques.

L'urine est composée, d'après l'analyse de M. Lehmann, de :

	1		2
Eau	931,41	—	932,41
Matières solides	68,58	—	67,59
Urée	32,91	—	32,90
Acide urique	1,07	—	1,07
Acide lactique	1,55	—	1,51
Extrait aqueux	0,59	—	0,63
Extrait alcoolique	9,81	—	10,87
Lactate d'ammoniaque	1,96	—	1,73
Chlorure de sodium et sel ammoniac	3,60	—	3,71
Sulfates alcalins	7,29	—	7,32
Phosphate de soude	3,66	—	3,99
Phosphates de chaux et de magnésie	1,18	—	1,10
Mucus	0,10	—	0,11

On comprend sans peine que la composition de l'urine doit être modifiée suivant l'âge, le sexe, l'état de santé, et surtout suivant le régime des individus. L'influence de ces conditions a été étudiée avec beaucoup de soin par M. Lecanu et par d'autres observateurs, mais il serait hors de propos de s'en occuper ici.

Parmi les éléments qui composent l'urine, les plus importants peuvent être dosés par la méthode des volumes, tels sont le chlorure de sodium, les sels ammoniacaux, les sulfates, l'urée et l'acide urique.

ARTICLE PREMIER. — DÉTERMINATION DU CHLORURE DE SODIUM DANS L'URINE.

Le procédé de dosage du chlorure de sodium dans l'urine, proposé il y a quelques années par M. Liebig, repose sur les réactions suivantes :

1° Une dissolution d'azotate de bioxyde de mercure précipite immédiatement une solution d'urée ;

2° Le chlorure de sodium forme instantanément avec l'azotate de bioxyde de mercure du bichlorure de mercure et de l'azotate de soude ;

3° Une solution de bichlorure de mercure ne précipite pas l'urée ;

4° Enfin, si l'on ajoute de l'azotate de mercure à un mélange d'urée et de chlorure de sodium, il se produit d'abord un précipité qui disparaît dans le liquide, et qui ne devient permanent que lorsque tout le chlorure de sodium est converti en bichlorure de mercure. Alors seulement l'excès d'azotate de bioxyde de mercure donne un précipité avec la dissolution.

C'est par une étude approfondie de ces faits si intéressants que M. Liebig est parvenu à doser exactement la quantité de chlorure de sodium contenue dans l'urine.

Ainsi le volume de solution titrée d'azotate de bioxyde de mercure, que l'on a ajouté à un mélange d'urée et de chlorure de sodium jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité permanent, permet de calculer la proportion de chlorure de sodium que contient la dissolution. Un équivalent de mercure dans la dissolution titrée de mercure employée correspond à un équivalent de chlore ou de sel marin.

ARTICLE II. — PRÉPARATION DE LA DISSOLUTION TITRÉE D'AZOTATE DE BIOXYDE DE MERCURE.

Pour préparer l'azotate de bioxyde de mercure, on introduit dans un ballon 1 partie de mercure pur et 5 parties d'acide azotique concentré ; on chauffe à une douce température, et l'on ajoute de l'acide azotique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, et qu'une goutte de la solution ne se trouble plus par le chlorure de sodium. La dissolution concentrée d'azotate de bioxyde de mercure est mêlée avec dix fois son volume d'eau, et si, par un contact suffisamment prolongé, il se forme un précipité de sel basique, on filtre la liqueur.

Lorsqu'on veut déterminer le titre de la dissolution mercurique, on prépare d'abord une solution normale de chlorure de sodium, en faisant digérer dans l'eau distillée des cristaux de ce sel pur à la température de 12 ou 15 degrés. Suivant M. Liebig, 10 centimètres cubes de solution saturée de chlorure de sodium contiennent 3gr,184 de ce sel.

20 centimètres cubes d'une solution de chlorure de sodium saturée à la température ordinaire sont mêlés avec 298cc,4 d'eau distillée, et donnent 318cc,4 d'une solution étendue, dont 10 centimètres cubes contiennent 200 milligrammes de sel marin.

Cela étant fait, on introduit dans un verre à pied

10 centimètres cubes de dissolution étendue de chlorure de sodium, puis on y ajoute 3 centimètres cubes d'une solution titrée d'urée. Celle-ci se prépare en dissolvant 4 grammes d'urée dans une quantité suffisante d'eau pour former un volume de 100 centimètres cubes ; par conséquent, 1 centimètre cube de cette solution contient 40 milligrammes d'urée.

Après avoir mêlé l'urée avec le chlorure de sodium, on y verse goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la dissolution étendue d'azotate de bioxyde de mercure ; on agite sans cesse, et aussitôt qu'il se forme un précipité permanent, l'essai est terminé. Lorsque la solution mercurielle renferme des métaux étrangers, on observe, en faisant cette expérience, un trouble très léger auquel il ne faut pas attacher d'importance.

M. Liebig conseille d'employer une solution mercurique étendue de manière que 20 centimètres cubes de cette liqueur correspondent à 200 milligrammes de chlorure de sodium. Si, après le premier essai, elle est encore trop concentrée, on calcule, d'après les résultats fournis par l'expérience, la quantité d'eau qu'il faut y ajouter pour obtenir un degré de concentration convenable, c'est-à-dire une dissolution mercurique, dont 20 centimètres cubes représentent 200 milligrammes de chlorure de sodium.

La liqueur d'épreuve, dont nous venons d'indiquer la préparation, est employée dans les cas où la dissolution ne contient que des chlorures, mais lorsqu'elle renferme des sels et de l'urée, comme l'urine, les résultats ne sont pas parfaitement exacts. En effet, le précipité qui indique la fin de l'opération apparaît dans ce dernier cas plus tôt, par la raison que la combinaison d'urée et d'azotate de mercure, dont M. Liebig a étudié les caractères, est

moins soluble dans l'urine que dans une dissolution qui ne contient que du sel marin. L'urine renfermant plus d'urée qu'on n'en ajoute à la liqueur titrée de chlorure de sodium, l'excès d'urée enlève une portion de l'acide azotique du sel mercuriel ; il se forme donc de l'azotate d'urée qui diminue le pouvoir dissolvant de la liqueur pour la combinaison d'urée et d'azotate de mercure. Ainsi, le précipité se forme plus tôt, et l'on emploie par conséquent moins de liqueur mercurielle pour terminer l'essai. Pour éviter cette cause d'erreur, M. Liebig conseille d'ajouter aux 10 centimètres cubes de liqueur normale de chlorure de sodium, mêlée avec 3 centimètres cubes de dissolution d'urée, 5 centimètres cubes d'une solution de sulfate de soude saturée à froid, et de titrer ensuite la solution d'azotate de mercure.

L'azotate de mercure décompose le sulfate de soude et forme un précipité jaune de sulfate de mercure, mais lorsqu'on emploie un mélange de sulfate de soude et de chlorure de sodium, l'azotate de mercure ne réagit sur le sulfate de soude que lorsque tout le chlorure de sodium est converti en bichlorure de mercure.

M. Liebig a observé, d'un autre côté, que l'azotate de mercure forme avec un mélange d'urée et de sulfate de soude un précipité blanc, gélatineux, composé d'acide sulfurique, d'urée et d'oxyde de mercure. Mais si la dissolution contient en même temps du chlorure de sodium, le précipité n'apparaît que lorsque tout le chlorure de sodium est transformé en bichlorure de mercure. L'acide libre de l'azotate de mercure forme avec le sulfate de soude un sel acide, de même que dans l'essai de l'urine l'excès d'urée enlève une portion de l'acide du sel mercuriel. Ainsi, si la dissolution de ce sel est titrée comme nous venons de l'in-

diquer, on peut l'employer directement au dosage du chlorure de sodium dans l'urine, puisque les conditions des deux essais sont les mêmes.

L'azotate de mercure présente pour le dosage du chlorure de sodium un avantage sur l'azotate d'argent, c'est qu'avec le premier sel l'essai est terminé lorsque le précipité commence à se former, tandis qu'avec l'azotate d'argent il n'est achevé qu'au moment où il ne se forme plus de précipité.

Voici le procédé conseillé par M. Liebig pour le dosage du chlorure de sodium dans l'urine : on précipite d'abord l'acide phosphorique au moyen d'un mélange de 1 volume de solution d'azotate de baryte saturé à froid, avec 2 volumes d'eau de baryte également saturée à froid : on ajoute 1 volume de ce mélange à 2 volumes de l'urine que l'on veut examiner, et l'on neutralise la liqueur par l'acide azotique.

Cela étant fait, on mesure 15 centimètres cubes de cette liqueur correspondant à 10 centimètres cubes d'urine, et on les verse dans un vase à précipiter. On y ajoute ensuite, en agitant, à l'aide d'une burette, la dissolution titrée d'azotate de mercure jusqu'à ce que le trouble soit apparent. On note alors le volume de la dissolution que l'on a employée, et l'on trouve facilement la proportion de chlorure de sodium, puisque chaque centimètre cube correspond à 10 milligrammes de chlorure de sodium.

Voici 12 expériences que M. Liebig a faites comparativement par sa méthode ou en se servant d'une dissolution titrée d'azotate d'argent.

	Par l'azotate d'argent.	Par l'azotate de mercure.	
1. 10 d'urine du matin renfermaient...	115,4	115,0	de chlorure de sodium.
2. 10 d'urine du matin d'un enfant....	110,0	110,0	—
3. 10 d'urine rendue après le repas....	164,0	164,0	—

	Par l'azotate d'argent.	Par l'azotate de mercure.	
4. 10 d'urine rendue avant le repas....	189,0	188,5	de chlorure de sodium.
5. 10 d'urine rendue avant le repas....	74,0	74,0	—
6. 10 d'urine rendue avant le repas....	142,8	142,0	—
7. 10 d'urine après l'ingestion de thé..	127,5	127,5	—
8. 10 d'urine après l'ingestion de bière.	27,7	27,7	—
9. 10 d'urine après l'ingestion de bière et avant le coucher.............	25,0	25,0	—
10. 10 de la même urine.............	25,0	25,0	—
11. 10 d'urine de femme.............	110,0	110,0	—
12. 10 de la même urine.............	110,0	110,0	—

Pour obtenir avec l'azotate de mercure des résultats exacts, il importe d'aciduler légèrement la liqueur, et, pour ne pas ajouter un trop grand excès d'acide azotique, on neutralise la liqueur filtrée, après en avoir mis de côté une petite portion qui sert ensuite à saturer un excès d'acide dans le cas où cela serait nécessaire. La liqueur étant neutralisée, on mesure 15 centimètres cubes.

ARTICLE III. — Dosage de l'ammoniaque contenue dans l'urine.

L'urine fraîche ne contient que de faibles quantités d'ammoniaque ; cependant il importe d'en déterminer la proportion afin de pouvoir rechercher ensuite si elle est sécrétée, comme l'urée, ou bien si elle est tout simplement éliminée par les voies urinaires, et si, par conséquent, elle est fournie par les aliments.

Le dosage de l'ammoniaque contenue dans l'urine, présente de grandes difficultés, par la raison que la décomposition des sels ammoniacaux ne peut s'effectuer sans l'intervention d'un alcali puissant, tels que la potasse, la chaux, la magnésie, etc., et qu'on s'expose ainsi à réagir sur l'urée qui se transforme facilement en ammoniaque.

Cette crainte est d'autant plus fondée que quelques

auteurs admettent que l'urée se change promptement en ammoniaque, non-seulement par l'action des alcalis, mais encore par la seule influence de l'eau bouillante.

M. Boussingault a fait, il y a quelques années, des recherches intéressantes sur le dosage de l'ammoniaque dans les urines; il a étudié l'action des alcalis sur l'urée, et il s'est assuré que, dans des conditions déterminées, l'urée n'est pas facilement détruite par les alcalis.

Voici l'appareil dont M. Boussingault a fait usage pour doser l'ammoniaque. Il se compose d'un ballon *a*, d'un litre de capacité, et maintenu par un support *b* dans l'eau d'une petite chaudière placée sur un fourneau (fig. 168).

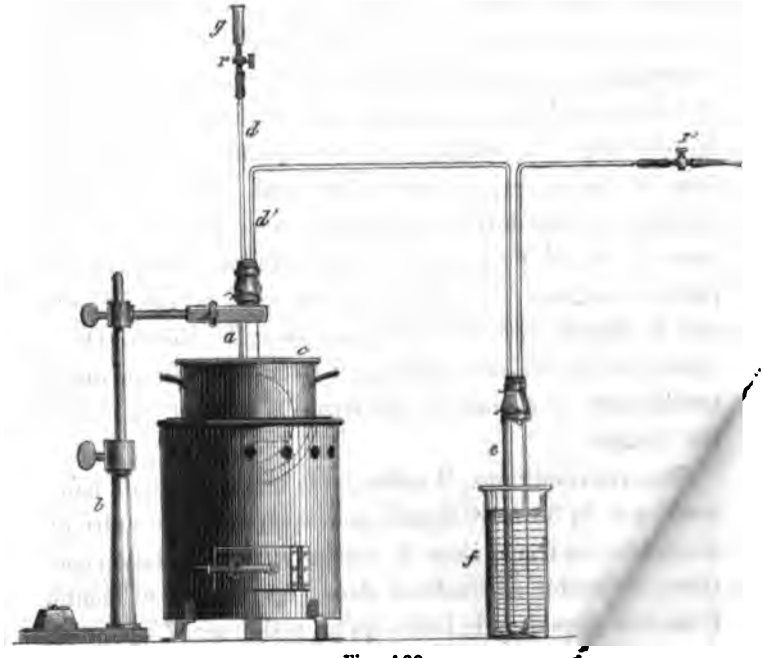


Fig. 168.

Au ballon est adapté un bouchon percé de deux trous qui reçoivent, l'un, un tube droit *d* qui pénètre jusqu'à quelques

millimètres du fond, et auquel est ajusté un robinet *r*, l'autre un tube *d'* courbé à angles droits, et communiquant avec une éprouvette *e*, qui contient 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, pouvant saturer 0^gr^,212 d'ammoniaque, ou 34 centimètres cubes d'une dissolution de potasse caustique. De l'éprouvette *e* part un tube muni d'un robinet *r'*, qui établit ou intercepte la communication de l'appareil avec une cloche posée sur le plateau d'une machine pneumatique. Les diverses ouvertures de l'appareil sont garnies de tubes en caoutchouc et de bouchons de liége.

L'éprouvette *e*, qui renferme l'acide sulfurique titré, plonge dans un vase à précipiter *f* qui sert de réfrigérant, et que l'on maintient, autant que possible, à une basse température. On introduit ensuite dans le ballon de la chaux hydratée, on dispose l'appareil, et l'on ouvre le robinet *r* du tube droit *d*. Le robinet *r'* étant fermé, on fait le vide dans la cloche, et, à l'aide d'un petit entonnoir *g*, on introduit la dissolution de sel ammoniac dans le tube de verre *d*. Avant de verser cette dissolution, on ouvre en partie le robinet *r'*, communiquant avec la cloche, afin que le liquide pénètre facilement dans le ballon. On y ajoute ensuite les eaux de lavage. Cela étant fait, on ouvre entièrement le robinet *r'*, on ferme le robinet *r*, et l'on fait le vide.

Dans ces conditions, il suffit que la température du bain-marie soit de 35 à 40 degrés pour que le liquide entre en ébullition; on ferme alors le robinet *r'*; la distillation continue, le liquide se condense dans l'éprouvette, et bientôt il ne reste plus dans le ballon qu'un résidu sec. L'opération étant terminée, on fait arriver dans la liqueur acide les vapeurs ammoniacales qui restent dans l'appareil, en faisant rentrer l'air par le robinet *r* et en établissant la commu-

nication avec la cloche vide. Enfin on donne quelques coups de piston avec la machine pneumatique. Il ne reste plus alors qu'à déterminer le titre de la liqueur acide, à l'aide d'une dissolution normale de potasse.

M. Boussingault a fait plusieurs expériences pour savoir si l'urée est détruite par l'action de la chaleur ou par les alcalis dans le dosage de l'ammoniaque. Il a introduit dans un ballon *a* (fig. 169) une dissolution d'urée contenant 1 pour 100 de cette substance, et dans l'éprouvette *b* 10 centimètres cubes d'acide sulfurique normal, dont il a été question précédemment; enfin il a engagé un papier de tournesol rougi dans le tube *c* qui fait communiquer le ballon avec l'éprouvette. L'appareil étant ainsi disposé, il a fait bouillir fortement la dissolution d'urée de manière à la réduire à la moitié de son volume. Il a examiné ensuite la liqueur acide, et il a reconnu qu'elle n'avait pas changé de titre, c'est-à-dire qu'elle exigeait encore pour sa saturation 34 centimètres cubes de dissolution alcaline. Il ne s'était donc pas dégagé d'ammoniaque pendant la distillation.

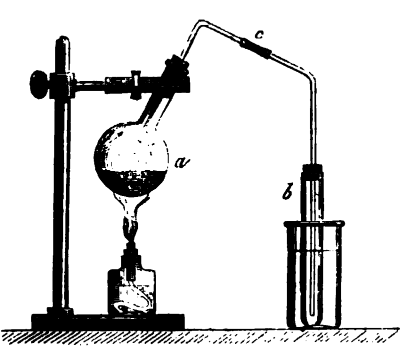


Fig. 169.

L'ébullition fut continuée, et, lorsque la dissolution fut réduite au cinquième de son volume, le papier de tournesol indiqua d'une manière évidente qu'il se dégageait de l'ammoniaque ; cela tenait à ce que l'urée déposée sur le verre, par suite de l'évaporation, était décomposée par l'action de la flamme de la lampe à alcool.

Il résulte de cette expérience que l'urée dissoute dans une grande quantité d'eau, n'est pas décomposée pendant une ébullition de peu de durée.

M. Boussingault a dû examiner, dans une autre série d'expériences, l'action des alcalis sur l'urée en dissolution étendue, puisqu'on ne peut éliminer l'ammoniaque de l'urine sans l'intervention des alcalis. Il a essayé d'abord la magnésie. Il a fait bouillir un mélange de 0gr,1 d'urée dissoute dans 20 grammes d'eau et de 2 grammes de magnésie hydratée. L'appareil était composé d'un ballon *a* (fig. 170), d'une éprouvette *b* contenant l'acide sulfurique titré, et d'un tube aspirateur *d* destiné à faire passer un courant d'air pendant l'opération. Après une heure d'ébullition, les 10 centimètres cubes de liqueur acide introduits dans l'éprouvette n'exigèrent que 34,5 de liqueur alcaline, au lieu de 34,9. L'acide avait donc absorbé 0gr,0024 d'ammoniaque.

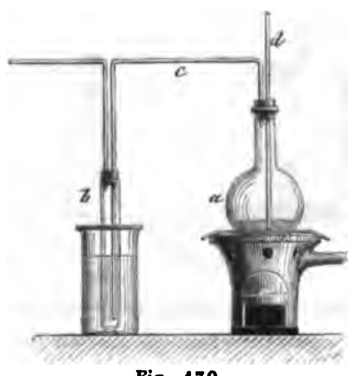


Fig. 170.

Dans une deuxième expérience 0gr,5 d'urée produisirent 0gr,008 d'ammoniaque.

On substitua la chaux à la magnésie : 0gr,5 d'urée dissous dans 50 grammes d'eau et traités par 2 grammes de chaux donnèrent, après une ébullition d'une heure et demie, 0gr,011 d'ammoniaque. La potasse, plus puissante que la chaux et la magnésie, décomposa une quantité plus considérable de matière.

Ainsi, à la température de l'ébullition, l'urée dissoute dans l'eau éprouve une décomposition lente.

M. Boussingault examina alors si la chaux qui agit sur l'urée, à la température de 100 degrés, excerce la même action sur ce corps, à une température moins élevée. Il mêla 0^{gr},2 d'urée avec 5 grammes d'hydrate de chaux dans 20 grammes d'eau, il chauffa le tout à 40 degrés, et, à l'aide d'un aspirateur, le mélange fut traversé pendant deux heures par un courant d'air. Il n'y eut pas dans cette expérience de dégagement appréciable d'ammoniaque.

Dans d'autres expériences, M. Boussingault a constaté qu'en faisant passer, pendant cinq heures, un courant d'air à travers une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque décomposé par la chaux hydratée, on ne parvient pas à retirer la totalité de l'ammoniaque, mais qu'on en opère facilement le déplacement par une ébullition dans le vide à la température de 35 à 40 degrés. C'est pour réaliser cette double condition qu'il a imaginé l'appareil que nous avons décrit en premier lieu.

M. Boussingault a exécuté avec cet appareil plusieurs expériences comme moyens de vérification ; je me bornerai à citer les deux suivantes :

1° On a dissous 0^{gr},5 de chlorhydrate d'ammoniaque dans 50 grammes d'eau, on y a ajouté 5 grammes d'hydrate de chaux, on a chauffé au bain-marie à 40 degrés, et au bout d'une heure tout le liquide était distillé.

L'acide titré saturait avant l'expérience 33^{cc},1 de solution alcaline, et après 88,5 seulement. La différence, 24,6, représente 0^{gr},1597 d'ammoniaque. Le sel ammoniac contenant 0^{gr},1601 d'ammoniaque, on voit que la décomposition a été complète.

Une seconde expérience, faite sur les mêmes quantités de matière, a démontré que pour séparer toute l'ammoniaque, il est nécessaire de pousser l'évaporation jusqu'à siccité.

2° La décomposition du phosphate ammoniaco-magné-

sien que l'on trouve dans l'urine de l'homme, a offert quelques difficultés. Ainsi, employé en poudre cristalline, ce sel, qui contient par gramme 0gr,0645 d'ammoniaque, ne donna que 0gr,0388 d'ammoniaque par l'hydrate de chaux, 0gr,0412 par le bicarbonate de soude, et 0gr,0551 par le carbonate de soude.

Ces différences tiennent à la résistance que présentent les particules de phosphate ammoniaco-magnésien ; aussi, en le dissolvant dans de l'eau acidulée, le dégagement d'ammoniaque est complet.

Le dosage de l'ammoniaque des urines, fait par ce procédé, donne donc de bons résultats. M. Boussingault a déterminé en même temps tout l'azote contenu dans ces mêmes urines ; de sorte qu'en retranchant l'azote qui existe à l'état de sel ammoniacal, le reste appartient à l'urée ou aux acides azotés de l'urine.

Il résulte des expériences faites, à l'aide de ce procédé, sur diverses espèces d'urines, que ce liquide ne renferme qu'une faible proportion d'ammoniaque, au moment de son émission. Dans l'urine alcaline des herbivores, la proportion d'ammoniaque est encore plus faible.

M. Boussingault a résumé dans le tableau suivant, les résultats qu'il a obtenus, et il a recherché le rapport existant entre la totalité de l'azote de chaque urine et l'ammoniaque fournie par l'analyse.

URINES.	Dans 100 parties. Azote.	Ammoniaque.	Ammoniaque rapportée à 100 d'azote de l'urine.	REMARQUES.
D'un enfant de 8 mois	3,20	0,34	10,6	Urine rendue le matin à jeun.
Enfant de 8 ans	6,94	0,28	4,0	*Id.*
Homme de 20 ans	16,04	1,14	7,1	*Id.*
Homme de 46 ans............	18.40	1,40	7,6	*Id.*
Même sujet..................	15,70	1,27	8,1	Le même jour, 1 heure après le déjeuner.
Homme de 46 ans............	12,20	0,74	6,1	Après le déjeuner.
Femme diabétique...........	10,20	1,35	13,2	Urine rendue le matin.
Homme de 35 ans, graveleux...	5,85	0,42	7,2	*Id.*
Jeune homme de 17 ans, fiévreux.	19,44	1,66	8,5	*Id.*
Urine d'une vache............	13,30	0,06	0,5	*Id.*
» d'une autre vache.......	18,10	0,10	0,6	*Id.*
» d'une autre vache.......	15,14	0,09	0,6	*Id.*
» d'un cheval............	16,25	0,00	0,0	
» d'un autre cheval.......	12,04	0,04	0,3	
» d'un autre cheval.......	17,31	traces	0,0	
» de chameau	28,84	0,04	0,1	Urine du matin.
» d'éléphant.............	3,06	1,12?	36,6	Rendue pendant la nuit.
» de rhinocéros	5,11	0,80	15,7	Urine du matin.
» d'un lapin.............	6,89	0,15	2,2	
» d'un autre lapin	5,00	0,00	0,0	
» d'un autre lapin	7,94	0.03	0,4	
» de serpent.............	162,44	8,57	5,3	

ARTICLE IV. — DOSAGE DE L'URÉE DANS L'URINE.

La formation de l'urée joue un rôle tellement important dans les phénomènes physiologiques qu'on attache avec raison un grand intérêt au dosage de cette substance. Malheureusement la plupart des méthodes analytiques employées jusqu'ici laissent beaucoup à désirer, soit parce qu'elles donnent des résultats incertains, soit parce qu'elles exigent un temps considérable, des appareils compliqués ou un grand nombre de liqueurs titrées.

La méthode, imaginée par M. Liebig pour doser l'urée

dans l'urine, est basée sur la propriété qu'a ce principe d'être précipité par l'azotate de mercure et de se combiner avec l'oxyde de mercure. M. Liebig a reconnu, en effet, que lorsqu'on ajoute de l'azotate de mercure à une solution d'urée, il se produit un précipité blanc, floconneux, composé d'urée et d'oxyde de mercure ; il a constaté en outre qu'il peut se former trois combinaisons différentes d'oxyde de mercure et d'azotate d'urée, d'après les proportions suivant lesquelles les deux dissolutions sont mélangées.

La combinaison $AzO^5,U + 4HgO$ s'obtient en versant une solution d'urée très étendue et chaude dans une dissolution d'azotate de bioxyde de mercure également chaude.

Le composé $AzO^5,U + 3HgO$ se prépare en ajoutant à l'urée une dissolution étendue d'azotate de mercure tant qu'il se forme un précipité, et en chauffant pendant quelque temps, à 50 degrés environ, ce précipité qui se transforme peu à peu en lames hexagonales et transparentes.

La troisième combinaison $AzO^5,U + 2HgO$ se forme lorsqu'on verse une solution d'azotate de mercure cristallisé dans une dissolution d'urée, moyennement concentrée et acidulée par l'acide azotique jusqu'à ce qu'il se produise un léger trouble permanent. On filtre ensuite, et, au bout de vingt-quatre heures, on trouve dans la liqueur filtrée de petites tables rectangulaires et brillantes.

Si l'on verse peu à peu, dans une solution étendue d'urée, une dissolution également étendue d'azotate de bioxyde de mercure, et si l'on sature l'acide libre du mélange par une solution de carbonate de soude, il se forme un précipité blanc, floconneux ; mais si l'on continue à ajouter du sel de mercure à du carbonate de soude, il arrive un moment où le carbonate de soude produit une coloration jaune. Ce phénomène ne se manifeste que lorsque toute l'urée est précipitée, c'est-à-dire lorsque la

liqueur contient un léger excès de sel mercuriel. Le précipité blanc, qui n'est pas coloré en jaune par le carbonate de soude, est formé de 1 équivalent d'urée et de 4 équivalents d'oxyde de mercure.

M. Liebig a obtenu du reste trois combinaisons de l'urée avec l'oxyde de mercure : l'une d'elles se prépare en ajoutant de l'oxyde de mercure à une dissolution d'urée ; les deux autres se forment en précipitant une dissolution d'urée alcaline par l'azotate de bioxyde de mercure.

Il résulte des faits qui précèdent que la quantité de dissolution mercurique employée permet de calculer celle d'urée précipitée.

Préparation de la liqueur titrée d'azotate de bioxyde de mercure.

Pour préparer la liqueur titrée d'azotate de mercure devant servir au dosage de l'urée dans l'urine, on fait dissoudre à chaud 100 grammes de mercure pur dans l'acide azotique également pur ; on évapore la solution au bain-marie en consistance sirupeuse, et l'on y ajoute assez d'eau pour former 1400 centimètres cubes de liquide ; 100 centimètres cubes de cette liqueur étendue contiennent exactement 7gr,14 de mercure métallique.

Mais, avant d'employer cette liqueur, il faut en vérifier le titre. Pour cela, on prépare une solution normale d'urée, en dissolvant 4 grammes de cette substance dans l'eau, et en ajoutant assez d'eau pour former 200 centimètres cubes de liqueur titrée. 10 centimètres cubes de cette solution renferment 200 milligrammes d'urée ; 20 centimètres cubes de solution mercurique titrée précipitent exactement l'urée contenue dans 10 centimètres cubes de cette liqueur normale. Il faut pour cela, suivant M. Liebig, que 10 centi-

mètres cubes de solution mercurique contiennent assez d'oxyde de mercure pour former avec 100 milligrammes d'urée la combinaison $AzO^5,U + 4HgO$, et, en outre, un léger excès d'oxyde de mercure qui indique que toute l'urée est précipitée. Pour que le dosage soit exact, chaque centimètre cube de la liqueur titrée doit contenir 5^{millig},2 d'oxyde de mercure.

On peut également préparer la solution mercurique titrée avec l'azotate de protoxyde de mercure cristallisé. On le transforme d'abord en azotate de bioxyde de mercure, et on le dissout dans une quantité convenable d'eau pour obtenir la liqueur normale.

Si l'on veut déterminer la quantité de bioxyde de mercure que contient une dissolution concentrée d'azotate de mercure, M. Liebig conseille de prendre 10 centimètres cubes de cette solution, d'y ajouter cinq fois son volume d'eau distillée, et de déterminer approximativement la quantité d'oxyde que contiennent 10 centimètres cubes de cette solution étendue, à l'aide du phosphate de soude et de la dissolution titrée de chlorure de sodium, en suivant le procédé que nous avons décrit (p. 391).

La quantité de sel marin qu'il a fallu employer pour dissoudre le précipité de phosphate de mercure permettra de calculer quelle est la quantité d'eau qu'il faut ajouter pour avoir une solution normale. 10 centimètres cubes de solution mercurique devant renfermer 772 milligrammes d'oxyde de mercure, le titre sera tel qu'il faille 38^{cc},5 de solution titrée de chlorure de sodium pour opérer la dissolution du phosphate de mercure.

L'exactitude du dosage de l'urée tenant essentiellement à la préparation de la liqueur titrée, M. Liebig recommande de contrôler l'essai précédent par le moyen suivant : on ajoute à 10 centimètres cubes de la solution d'urée nor-

male la solution mercurique étendue approximativement, et contenant un peu moins d'eau que ne l'indique l'essai précédent, et l'on continue à verser jusqu'à ce que quelques gouttes du mélange, traitées dans un verre de montre par du carbonate de soude, se colorent en jaune, et indiquent ainsi un léger excès de sel de mercure. La quantité de solution de mercure employée permettra de calculer l'eau qu'on doit y ajouter pour que 20 centimètres cubes de solution mercurielle normale précipitent entièrement l'urée contenue dans 10 centimètres cubes de solution titrée, c'est-à-dire 200 milligrammes d'urée.

Les liqueurs titrées étant préparées, on procède au dosage de l'urée dans l'urine. On prépare d'abord une solution de baryte saturée à froid, et une autre solution d'azotate de baryte également saturée à froid ; on mêle 2 volumes de la première avec 1 volume de la seconde, et l'on prend 1 volume de ce mélange que l'on ajoute à 2 volumes d'urine. Cela étant fait, on verse les 3 volumes de liqueur dans un vase à précipiter, et, après avoir agité, on filtre.

On prend de la liqueur filtrée 15 centimètres cubes qui contiennent 10 centimètres cubes d'urine, et l'on y verse, en agitant sans cesse, à l'aide d'une burette, la solution titrée d'azotate de mercure. Lorsque le précipité cesse de se former et que la liqueur ne s'épaissit plus, on met quelques gouttes de matière dans un verre de montre, et l'on y fait couler, à l'aide d'une petite pipette, un peu de carbonate de soude. Si le précipité conserve sa teinte blanche, on continue à ajouter de l'azotate de mercure jusqu'à ce que l'on obtienne, avec une petite portion de matière et le carbonate de soude, une coloration jaune. On lit alors sur la burette le nombre de centimètres cubes de liqueur titrée qu'il a fallu employer, et par un calcul bien simple on trouve la proportion d'urée, puisque chaque

centimètre cube de solution mercurique correspond à 10 milligrammes d'urée.

M. Liebig a fait observer que ce procédé comporte deux causes d'erreur, lorsqu'on l'applique au dosage de l'urée dans l'urine. La première dépend de la quantité d'urée contenue dans la liqueur. En effet, la dissolution de mercure est titrée en vue d'une solution d'urée contenant pour 10 centimètres cubes 200 milligrammes d'urée ou 2 pour 100 d'urée ; mais les résultats cessent d'être exacts, si la quantité d'urée est plus élevée ou plus faible. 15 centimètres cubes de la solution normale d'urée exigent 30 centimètres cubes de solution mercurique, qui contiennent un excès de 156 milligrammes d'oxyde de mercure. Nous avons vu que cet excès est nécessaire pour obtenir la coloration jaune ; mais il serait trop considérable, si la solution contenait 3 ou 4 pour 100 d'urée. La quantité de sel mercuriel nécessaire pour précipiter l'urée serait moins considérable, et l'expérience indiquerait moins d'urée qu'il n'y en a réellement.

M. Liebig corrige cette cause d'erreur, en mêlant aux 15 centimètres cubes d'urine une quantité d'eau égale à la moitié de la différence entre 30 centimètres cubes, et le nombre de centimètres cubes de solution mercurique qu'il a fallu ajouter dans un premier essai. Supposons qu'on ait employé 46 centimètres cubes pour produire la coloration jaune, on fera un essai définitif, après avoir étendu les 15 centimètres cubes d'urine de 8 centimètres cubes d'eau.

Si l'urine contenait moins de 2 pour 100 d'urée, l'expérience ferait évaluer trop haut la quantité de ce principe. Pour corriger cette cause d'erreur, M. Liebig retranche du nombre des centimètres cubes de solution mercurique ajoutée à l'urine, autant de fois 1 dixième de centimètre

cube que le nombre 5 est contenu dans la différence entre 30 centimètres cubes et le nombre de centimètres cubes employés. Ainsi, si l'on a versé 20 centimètres cubes de solution de mercure, la quantité d'urée ne correspond réellement qu'à 19^{cc},8.

Le dosage de l'urée dans l'urine présente une autre difficulté que M. Liebig a essayé de vaincre, et qui tient à la présence du chlorure de sodium. Nous avons vu que lorsque l'on verse dans 10 centimètres cubes d'une solution d'urée pure 20 centimètres cubes de solution mercurique, le carbonate de soude détermine dans ce mélange une coloration jaune; mais si l'on y ajoute 200 milligrammes de sel marin, le carbonate de soude ne produit plus ce phénomène. Pour obtenir le précipité jaune d'oxyde de mercure, il faut ajouter un excès de sel mercuriel, et, par conséquent, l'expérience indique plus d'urée que la liqueur n'en renferme.

Voici comment on peut se rendre compte de ces phénomènes : l'azotate de mercure est transformé en bichlorure de mercure par une quantité correspondante de chlorure de sodium, et comme le carbonate de soude n'exerce aucune action sur un mélange d'urée et de bichlorure de mercure, la coloration jaune ne peut se produire qu'après avoir ajouté un excès de sel mercuriel.

Pour le dosage de l'urée dans l'urine, M. Liebig retranche 2 centimètres cubes du volume de la liqueur mercurielle employée, lorsque l'urine contient de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de chlorure de sodium ; on trouve ainsi le poids de l'urée contenue dans 10 centimètres cubes de cette urine, mais il est difficile de croire que l'urine ne renferme jamais d'autres matières animales précipitables par le nitrate de mercure dans les mêmes conditions que l'urée.

Dans le cas où l'on voudrait déterminer rigoureusement la proportion d'urée contenue dans l'urine, il faudrait précipiter le chlore par une solution d'azotate d'argent correspondante à la solution d'azotate de mercure, que nous avons employée pour le dosage du chlorure de sodium. A cet effet, on mesure 10 centimètres cubes d'urine ; on en détermine le chlore à l'aide de la solution titrée de sel mercurique, et l'on verse ensuite, dans 10 centimètres cubes de la même urine, un volume d'azotate d'argent égal à celui de l'azotate de mercure. On procède ensuite à la détermination de l'urée.

Le procédé de M. Bunsen pour le dosage de l'urée repose sur la propriété qu'a cette substance en dissolution dans l'eau de se transformer en carbonate d'ammoniaque, à une température élevée. Ainsi, chauffée à 240 degrés, sa décomposition est complète au bout de trois ou quatre heures.

M. Bunsen chauffe l'urée avec une dissolution ammoniacale de chlorure de baryum, et obtient du carbonate de baryte équivalant à l'urée détruite.

Voici comment on opère :

On verse dans un ballon environ 50 grammes d'urine, et, après en avoir déterminé exactement le poids A, on y ajoute un poids connu B d'une dissolution concentrée de chlorure de baryum contenant un peu d'ammoniaque libre. On agite, et aussitôt que le précipité s'est déposé, on verse le liquide qui surnage sur un filtre sec et pesé ; puis, à l'aide d'un entonnoir, on fait couler 25 ou 30 grammes de ce liquide dans un tube taré, et contenant environ 3 grammes de chlorure de baryum solide. On détermine ensuite le poids C de ce liquide ; on ferme le tube à la lampe à 1 décimètre environ au-dessus du niveau du liquide.

Cela étant fait, on lave d'un côté le précipité barytique,

on le dessèche et on le pèse, et de l'autre, on chauffe le tube dans un bain d'huile. Au bout de trois ou quatre heures, on cesse de chauffer ; on coupe le tube avec précaution, et l'on dépose les cristaux de carbonate de baryte qui se sont formés dans un petit filtre pour en avoir le poids K.

M. Bunsen calcule ensuite l'urée au moyen de la formule :

$$H = \frac{30,41K\,(A + B - b}{AC.}$$

dans laquelle A représente le poids de l'urine, B le poids de la dissolution du chlorure de baryum, *b* le poids du précipité barytique, C le poids de la dissolution filtrée, et K le poids du carbonate de baryte obtenu. On remplace dans le calcul ces lettres par les valeurs fournies par l'expérience.

M. Bunsen pense que ce procédé fournit des résultats exacts pour l'urée pure ou mélangée avec des matières animales, telles que le lait, le sang, l'albumine, la salive, le mucus, le glycose, le sel marin, le sulfate de soude, les sels ammoniacaux, etc.

M. Bunsen signale cependant une légère cause d'erreur qui tient à la solubilité du carbonate de baryte dans l'eau, et qui peut être évaluée à environ 1 de carbonate pour 2000 d'eau.

Nous regrettons que M. Bunsen ait cru utile de remplacer les formules chimiques par des formules algébriques. Pourquoi changer la méthode si claire qui ferait déduire du carbonate de baryte l'acide carbonique et de celui-ci l'urée ?

On emploie quelquefois pour le dosage de l'urée une méthode particulière, qui consiste à faire réagir l'azotite de mercure sur l'urée, qui se trouve ainsi transformée en azote et en acide carbonique.

Pour faire cette expérience, on introduit dans un petit ballon environ 40 centimètres cubes de dissolution d'azotite de mercure, que l'on prépare en faisant réagir 168 grammes d'acide azotique sur 125 grammes de mercure, et en ajoutant à 1 volume de la dissolution 2 volumes d'eau distillée. On verse sur la dissolution mercurielle 15 à 20 grammes d'urine ; on lave le col du ballon que l'on adapte immédiatement à un appareil d'aspiration, où l'acide carbonique produit est fixé par la potasse. On trouve la quantité d'acide carbonique par une double pesée, mais on pourrait le doser par la méthode des volumes, comme nous l'avons indiqué. Le poids de l'acide carbonique obtenu donne celui de l'urée, en le multipliant par 1,371.

Afin de rendre la réaction complète, on fait bouillir pendant quelques instants le mélange contenu dans le ballon.

Parmi les procédés proposés pour doser l'urée, celui qui est fondé sur le dédoublement de cette substance en acide carbonique et en ammoniaque semble être le plus certain. On ajoute à 8 grammes environ d'urine récente 25 ou 30 gouttes d'acide chlorhydrique fumant, puis on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures. L'acide urique se dépose ; on filtre, et l'on reçoit la liqueur limpide dans un creuset de platine où l'on verse peu à peu 6 grammes d'acide sulfurique concentré. On chauffe ensuite le creuset jusqu'à ce que le dégagement d'acide carbonique commence, et l'on élève graduellement la température, de manière à décomposer entièrement l'urée. On doit prendre les précautions nécessaires pour éviter les projections et pour que la température ne dépasse pas 180 degrés. Lorsqu'il ne se dégage plus de gaz, on reprend par de l'eau le résidu contenu dans le creuset ;

on filtre la dissolution, on lave, et l'on détermine la quantité d'ammoniaque par le procédé de M. Boussingault, que nous avons décrit. On retranche ensuite du résultat obtenu l'ammoniaque qui existe naturellement dans l'urine, et l'on trouve par le calcul la quantité correspondante d'urée.

Ce procédé est une modification de celui de M. Heintz qui précipite la potasse et l'ammoniaqee à l'état de combinaison avec le bichlorure de platine, et qui évalue par une autre expérience la proportion de potasse et d'ammoniaque existant à l'état normal dans l'urine ; mais on sait combien ces opérations sont longues et délicates ; aussi croyons-nous que le dosage de l'ammoniaque par les volumes est préférable.

ARTICLE V. — ACIDITÉ DE L'URINE ET ACIDE URIQUE.

La plupart des chimistes admettent que l'acidité de l'urine fraîche est due aux acides lactique et urique. Cependant M. Liebig n'a pas pu en extraire de l'acide lactique. Quoi qu'il en soit, il importe pour les recherches pathologiques de déterminer la quantité d'acide libre que les urines contiennent. Rien de plus commode, dans ce cas, que l'emploi d'une liqueur alcaline titrée.

On commence par constater, à l'aide du papier de tournesol, que l'urine a ou n'a pas une réaction nettement acide; puis on verse dans un vase à précipiter 50 ou 60 centimètres cubes d'urine et l'on y ajoute 3 ou 4 gouttes d'une solution de potasse titrée; on agite et avec une tige de verre très mince on fait un trait sur une bande de papier bleu de tournesol. On continue à ajouter goutte à goutte la liqueur alcaline jusqu'à ce que le tournesol ne soit plus rougi. On ne doit pas chercher dans cet essai à obtenir des traits bleus persistants, mais on cesse de verser la potasse aus-

sitôt que le trait devient bleu. La quantité d'alcali employée donne celle de l'acide ; on ne connaît pas, il est vrai, la nature de cet acide, mais le plus souvent dans les recherches cliniques cette connaissance n'est pas nécessaire.

Pour déterminer la proportion d'acide urique, M. Scholz s'est servi d'une dissolution titrée de permanganate de potasse qui est réduit par cet acide. L'urée, étant un produit d'oxydation très avancée, ne décolore pas l'acide permanganique et ne gêne pas par conséquent dans le dosage de l'acide urique. Mais l'urine renferme d'autres substances, telles que les matières extractives et les matières colorantes, qui détruisent le permanganate de potasse. Il était donc nécessaire de préciser l'action de ces diverses substances sur le caméléon et c'est ce que M. Scholz a fait.

Ce chimiste a reconnu que 186 parties d'acide urique absorbent autant d'oxygène que 980,59 parties de sulfate double d'ammoniaque et de fer. 392 de celui-ci absorbant 8 parties d'oxygène, il en faudra 20 pour 980,59. 20 représentent donc la quantité d'oxygène que prennent 186 parties d'acide urique.

Ainsi, le dosage de l'acide urique pur peut se faire par le caméléon. Quant à celui qui existe dans l'urine et qu'il est souvent intéressant de doser, on n'y parvient qu'en le précipitant par un acide. Pour cela on prend 500 centimètres cubes d'urine, on y ajoute 7 à 8 centimètres cubes d'acide sulfurique, et on abandonne le mélange à lui-même pendant 48 heures dans un lieu frais. L'acide urique se dépose sous la forme d'une poudre rouge cristalline que l'on dose à l'aide du caméléon. Mais il importe de remarquer que, d'une part, il reste de l'acide urique en dissolution et que celui qui se dépose est accompagné de matières qui détruisent le permanganate de potasse. M. Scholz admet, il est vrai, que ces deux causes d'erreur se compen-

sent à peu près. La pesée serait préférable dans ce cas, quoique les deux causes d'erreur que nous signalons subsistent également.

ARTICLE VI. — AMMONIMÈTRE DE M. BOBIERRE.

M. Bobierre a proposé tout récemment de doser rapidement l'azote du guano et des principaux engrais, à l'aide d'un appareil qu'il a appelé *ammonimètre*, et qui permet d'éviter l'emploi des grilles à tubes, du charbon, des pinces, des bouchons et des appareils à boules de Liebig. Voici le procédé ammonimétrique que ce chimiste emploie pour l'analyse des engrais du commerce :

On pèse de 2 à 3 décigrammes de matière, on pulvérise finement la chaux sodée, et l'on coude un tube de verre vert AB (fig. 171), de 0m,010 de diamètre, en l'étranglant un peu à l'endroit de la courbure. La longue branche de ce tube a 22 centimètres de longueur, et la plus courte 7 centimètres.

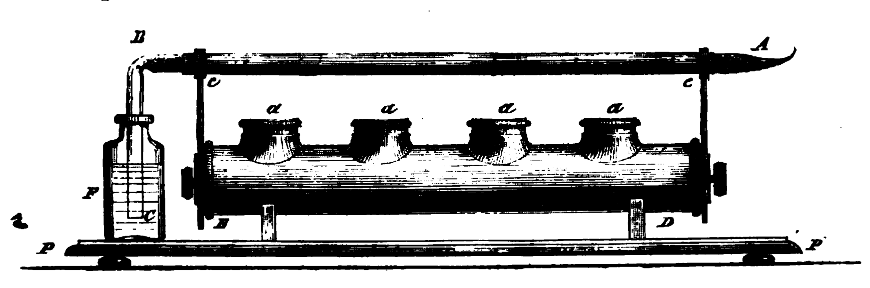


Fig. 171.

Après avoir nettoyé et séché l'intérieur du tube, on fait passer dans la partie étranglée un tampon d'amiante destiné à arrêter les substances solides, puis on y introduit de la chaux sodée en poudre grossière, dans une longueur de 3 centimètres, et le mélange de matière azotée et de chaux sodée, de manière à former une colonne de 8 à

10 centimètres. On ajoute enfin de la chaux sodée contenant quelques cristaux d'acide oxalique.

Cela étant fait, on étire et l'on ferme la longue branche du tube, puis on l'enveloppe d'une feuille de cuivre gratté, afin qu'il ne se déforme pas.

On emploie pour l'application de la chaleur une lampe cylindrique à quatre mèches *a*, *a'*, *a"*, *a'''*, munie de deux tiges verticales CC', destinées à soutenir le tube à combustion, dont la petite branche plonge dans un flacon F, contenant la liqueur titrée d'acide sulfurique de M. Péligot (voy. p. 456). On chauffe d'abord la partie antérieure du tube, et l'on élève successivement jusqu'au rouge ce tube dans toute sa longueur.

Lorsque la combustion est terminée, on évite l'absorption en brisant l'extrémité effilée de l'appareil; on laisse refroidir, on lave la courte branche dans l'eau distillée, et l'on sature la liqueur acide à l'aide d'une liqueur alcaline, comme nous l'avons indiqué page 468.

Ce procédé donne des résultats d'une approximation convenable pour les analyses commerciales. Il a l'inconvénient de ne comporter que la combustion de faibles quantités de substance, mais il a l'avantage d'éviter l'emploi des bouchons, et d'être beaucoup plus simple que celui dont on fait généralement usage.

Les fraudes dont le guano et la plupart des engrais azotés sont si souvent l'objet, les intérêts si graves qui s'y rattachent recommandent à l'attention des agriculteurs ce procédé, qui leur permettra de vérifier la valeur des engrais qu'ils emploient.

Voici quelques dosages effectués par M. Bobierre au moyen de l'ammonimètre :

	Azote pour 1000.
Guano péruvien	175
— péruvien	152
— d'Angamos	150
— de Patagonie	64
— du Chili	70
— de Bolivie	26
Poudrette de Nantes	21
Engrais marin de Pembron	10
Guano artificiel Darrien	40
Engrais breton, n° 1	30
— n° 2	20
Engrais factice vendu comme guano du Pérou	96

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

On nomme équivalent chimique d'un corps simple la quantité pondérale de ce corps qui, en se combinant avec 100 d'oxygène, forme son premier degré d'oxydation. Ainsi, 100 d'oxygène se combinent avec 12,50 d'hydrogène, 75 de carbone, 175 d'azote, 200 de soufre, 350 de fer pour donner naissance au premier degré d'oxydation connu de l'hydrogène, du carbone, de l'azote, du soufre et du fer. Ces nombres forment donc les équivalents chimiques de ces corps.

D'une manière plus générale, on appelle équivalents chimiques les quantités pondérales des corps qui peuvent se remplacer mutuellement. 350 de fer, par exemple, peuvent remplacer 12,50 d'hydrogène, 1294,50 de plomb, etc.; 500 d'acide sulfurique déplacent 675 d'acide azotique sans altérer la neutralité des combinaisons salines. Ces nombres représentent donc les équivalents chimiques du fer, de l'hydrogène, du plomb, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique.

Un grand nombre de travaux ont été publiés sur la détermination des équivalents chimiques. Nous ferons connaître ceux que nous adoptons dans cet ouvrage et nous donnerons dans la table les formules de leurs combinaisons les plus importantes.

Équivalent de l'oxygène.

Nous représentons avec la plupart des chimistes l'équivalent de l'oxygène par 100, et nous calculons tous les autres équivalents d'après cette base.

Équivalent de l'hydrogène.

Berzelius et Dulong avaient déduit de la composition et de la synthèse de l'eau, le nombre 12,48 comme représentant l'équivalent chimique de l'hydrogène. Mais les expériences de M. Dumas sur la composition de l'eau l'ont conduit au chiffre 12,50, qui est adopté par tous les chimistes.

Équivalent du carbone.

Berzelius avait fixé d'abord à 75,33 l'équivalent chimique du carbone, d'après la composition du carbonate de plomb et la densité de l'acide carbonique. Puis, considérant ce chiffre comme étant trop faible, il l'éleva à 76,438. Cette nouvelle détermination reposait sur la comparaison des densités de l'oxygène et de l'acide carbonique.

Plus tard, MM. Dumas et Stas brûlèrent dans l'oxygène une quantité déterminée de diamant et, après avoir pesé l'acide carbonique produit, ils démontrèrent que le nombre admis par Berzelius était trop élevé et que l'acide carbonique était formé de 75 de carbone et de 200 d'oxygène. Plusieurs chimistes ont confirmé ce résultat.

Nous adoptons donc le nombre 75 pour l'équivalent chimique du carbone.

Équivalent de l'azote.

En comparant la densité de l'oxygène avec celle de l'azote, Berzelius et Dulong avaient trouvé pour l'équivalent de ce dernier corps le nombre 177,036, et, en le calculant d'après l'analyse de l'azotate de plomb, ils avaient admis un chiffre un peu plus élevé.

Les expériences de MM. Svanberg et Anderson sur la

composition de l'azotate de plomb ont conduit, le premier, au nombre 174,38, et le second, au nombre 174,40.

Cependant si l'on compare la densité de l'oxygène avec celle de l'azote, comme l'ont fait MM. Dumas, Boussingault et Regnault, et si l'on détermine le poids de l'azotate d'argent produit par une quantité déterminée d'argent, on trouve que ce dernier nombre est trop faible et que celui de Berzelius et Dulong est, au contraire, trop fort.

On admet généralement, d'après les expériences de MM. Marignac et Pelouze, que l'équivalent de l'azote est 175.

Équivalent du soufre.

Berzelius a déduit l'équivalent du soufre de la composition de l'acide sulfurique et de celle du sulfate de plomb. A cet effet, il a dissous 100 parties de plomb dans l'acide azotique, et, après avoir ajouté de l'acide sulfurique, il a évaporé, puis il a calciné le résidu. Quatre analyses lui ont donné, en moyenne, 146,44 de sulfate de plomb. Si l'on calcule l'équivalent du soufre d'après ce résultat, on arrive au nombre 201,165. Mais de nouvelles expériences, faites par Berzelius lui-même et par MM. Erdmann et Marchand, démontrent que l'équivalent du soufre doit être représenté par le nombre 200.

Équivalents du phosphore et de l'arsenic.

Berzelius a déduit l'équivalent du phosphore du poids de l'or ou de l'argent réduit par une quantité connue de phosphore. Il a ainsi calculé le poids de l'oxygène qui s'est combiné avec le phosphore et par suite l'équivalent de ce corps qu'il a fixé à 392,286.

Mais ce chiffre est trop faible : en effet, si l'on précipite par l'azotate d'argent un poids connu de protochlorure de

phosphore, ou bien encore si l'on emploie une dissolution titrée d'azotate d'argent, on trouve qu'un équivalent de protochlorure de phosphore donne 3 équivalents de chlorure d'argent et 1 équivalent d'acide phosphoreux. D'un autre côté, l'expérience apprend que 42,74 de protochlorure de phosphore précipitent 100 d'argent ; il suffira donc, pour avoir l'équivalent du phosphore, de retrancher 3 équivalents de chlore de la quantité de protochlorure de phosphore qui correspond à 3 équivalents d'argent. On arrive ainsi au nombre 400.

Berzelius a fixé l'équivalent de l'arsenic, en distillant une quantité connue d'acide arsénieux avec du soufre et en déterminant le poids d'acide sulfureux produit. Il a reconnu, en opérant ainsi, que l'équivalent de l'arsenic est représenté par le nombre 940,084.

M. Pelouze a précipité le protochlorure d'arsenic par l'azotate d'argent et trois expériences l'ont conduit au nombre 937,50.

Équivalents du chlore, du brome, de l'iode et du fluor.

On a déterminé l'équivalent du chlore, en décomposant par la chaleur 100 parties de chlorate de potasse anhydre qui ont donné 39,15 parties d'oxygène et 60,85 parties de chlorure de potassium. D'un autre côté, 100 parties de chlorure de potassium produisent 192,4 de chlorure d'argent et 100 d'argent forment 132,75 de chlorure d'argent. D'après ces expériences, l'équivalent du chlore serait 442,652. Mais il résulte de celles de M. Marignac que ce nombre doit être élevé à 443,21.

Berzelius a établi l'équivalent du brome en décomposant, à une température élevée, le bromure d'argent par un courant de chlore. 7,202 de bromure d'argent ont donné

5,546 de chlorure d'argent. En calculant, d'après cette expérience, l'équivalent du brome, on trouve 978,306. MM. Balard et Liebig sont arrivés, le premier, au nombre 942,9, et le second à 941.

Les recherches de M. Marignac l'ont conduit au nombre 1000.

Berzelius a trouvé pour l'équivalent de l'iode 1578,390 par un procédé analogue à celui que nous venons d'indiquer pour le brome ; mais, si on le déduit de l'analyse de l'iodate de potasse, on obtient 1586. Nous adoptons ce dernier chiffre.

Pour établir l'équivalent du fluor, Berzelius a décomposé par l'acide sulfurique un poids connu de fluorure de calcium. 100 parties de ce dernier corps ont donné dans trois expériences 175 de sulfate de chaux. On en déduit pour l'équivalent du fluor 235,43.

Équivalents du potassium, du sodium, du baryum, du strontium, du calcium et du magnésium.

Berzelius a obtenu 192,4 de chlorure d'argent avec 100 de chlorure de potassium, et il a trouvé ainsi que l'équivalent du potassium était 489,916. De nouvelles expériences faites par M. Marignac ont donné le nombre 488,93 qui s'éloigne peu de celui de Berzelius.

100 parties d'argent précipitent tout le chlore de 54,141 de chlorure de sodium. L'équivalent du chlore étant 443,20, celui de l'argent 1350,00, on trouve le nombre qui représente l'équivalent du sodium à l'aide de la proportion suivante :

$$100 : 54,141 :: 1350,00 : x \ldots x = 730,36$$

Si l'on retranche l'équivalent du chlore, 443,20, de 730,36, on trouve 287,16 pour l'équivalent du sodium.

100 parties de chlorure de baryum donnent 138,07 de chlorure d'argent. D'après ces données, l'équivalent du baryum serait 856,95. M. Pelouze a trouvé par d'autres expériences le nombre 858,01.

On trouve par le même procédé pour l'équivalent du strontium 548,02.

301 parties de chlorure de calcium anhydre donnent, suivant Berzelius, 773 parties de chlorure d'argent, et, si l'on calcule d'après ce résultat l'équivalent de ce corps, on obtient 256,019.

M. Dumas a déduit l'équivalent du calcium du poids de la chaux que donne le carbonate de chaux pur, lorsqu'on le calcine.

100 parties de carbonate de chaux sont formées de 56 de chaux et de 44 d'acide carbonique. Connaissant exactement l'équivalent du carbone et de l'acide carbonique, on déduit celui du calcium par la proportion suivante :

$$44 : 56 :: 275 : x \dots x = 350 \text{ de chaux.}$$

En retranchant de ce dernier chiffre 100 d'oxygène on trouve 250 pour l'équivalent du calcium.

Nous adoptons ce nombre.

Plusieurs recherches ont été faites sur l'équivalent du magnésium. Berzelius a obtenu 293,985 de sulfate de magnésie avec 100 parties de magnésie pure et en a déduit pour l'équivalent du magnésium le nombre 158,139.

Plus tard, d'autres observateurs ont trouvé 154,504, et enfin MM. Marchand et Schérer ont été conduits, par de nouvelles expériences, au nombre 150 qui est un multiple de celui de l'hydrogène.

Équivalents de l'aluminium, du manganèse, du fer et du chrome.

L'alumine est composée de 53,30 d'aluminium et de 46,70 d'oxygène. Sa formule est Al^2O^3. On a, par conséquent, l'équivalent de l'aluminium par la proportion suivante :

$$46{,}70 : 53{,}30 :: 300 : 2x \ldots x = 170{,}98.$$

L'équivalent du manganèse a été déduit de l'analyse du protochlorure de manganèse. Suivant Berzelius, $4^{gr},207$ de protochlorure de manganèse fondus dans un courant de gaz acide chlorhydrique et précipités par l'azotate d'argent, donnent $9^{gr},575$ de chlorure d'argent fondu. On trouve l'équivalent du manganèse par la proportion :

$$9{,}575 : 4{,}207 :: 1792{,}21 : x \ldots x = 787{,}59 \text{ de protochlorure de manganèse.}$$

1792,21 représente l'équivalent du chlorure d'argent. Si l'on retranche 443,20, équivalent du chlore, de 787,59, on obtient 344,39, équivalent du manganèse.

Pour déterminer l'équivalent du fer, on oxyde ce métal par l'acide azotique, on calcine l'azotate et on réduit le peroxyde de fer par un courant de gaz hydrogène. Le peroxyde de fer, qui a pour formule Fe^2O^3, est composé de 70 de fer et de 30 d'oxygène. En posant la proportion suivante, on trouve l'équivalent du fer :

$$30 : 70 :: 300 : 2x \ldots 2x = 700.$$

Si l'on divise 700 par 2, on obtient 350, qui représente l'équivalent du fer.

Berzelius a calculé l'équivalent du chrome d'après les résultats fournis par l'action de l'azotate de plomb sur le

chromate neutre de potasse. 100 d'azotate de plomb ont donné 98,772 de chromate de plomb :

100 : 98,772 :: 2069,75 éq. de l'azotate de plomb : x
$x = 2044,333$ de chromate de plomb.

On obtient ainsi 349,833, près de 350, pour l'équivalent du chrome.

Cependant M. Péligot, qui a déduit l'équivalent du chrome de l'analyse de l'acétate de protoxyde de chrome, n'a trouvé que 328,5.

Équivalent de l'étain.

Berzelius a fait l'expérience suivante pour déterminer l'équivalent de l'étain : 100 parties de ce métal, traitées par l'acide azotique pur, ont produit 127,2 d'acide stannique. L'équivalent de l'étain est donc 735,296.

27,2 : 100 :: 200 : x ... $x = 735,296$.

Équivalent du zinc.

100 parties de zinc se combinent, d'après Gay-Lussac, avec 24,8 d'oxygène et forment de l'oxyde de zinc.

24,8 : 100 :: 100 : x ... $x = 403,20$ équivalent du zinc.

Cependant MM. Erdmann et Pelouze adoptent le nombre 406,50, qu'ils ont déduit de la synthèse de l'oxyde de zinc, ou en pesant l'oxyde de zinc qui résulte de la décomposition du lactate de zinc pur et anhydre.

M. Favre a trouvé les nombres 412,630, 412,394, en faisant l'analyse de l'oxalate de zinc. Il a adopté le chiffre 412,500, multiple de l'équivalent de l'hydrogène.

Équivalent de l'antimoine.

Si l'on traite 100 parties d'antimoine pur par l'acide azotique fumant, on obtient 124,8 d'oxyde d'antimoine SbO^2. L'équivalent de l'antimoine est, d'après cette donnée, 806,452.

Équivalent du bismuth.

100 parties de bismuth se combinent avec 11,275 parties d'oxygène pour donner naissance à l'oxyde BiO. L'équivalent du bismuth est donc 1330,377.

Équivalents du cuivre, du plomb et du mercure.

Dans une première expérience, Berzelius a réduit par le gaz hydrogène 7gr,680 d'oxyde de cuivre qui a perdu 1gr,55 d'oxygène. 9gr,611 traités de la même manière ont abandonné, dans une autre expérience, 1gr,939 d'oxygène. 100 parties de cuivre produisent donc 125,272 d'oxyde de cuivre.

$$25,272 : 100 :: 100 : x \;\ldots\; x = 395,695, \text{ équivalent du cuivre.}$$

L'équivalent du cuivre, déterminé par MM. Erdmann et Marchand, est 396,6.

Berzelius a analysé l'oxyde de plomb en le réduisant, comme l'oxyde de cuivre, par le gaz hydrogène, et il a reconnu ainsi que 100 parties de plomb se combinent avec 7,725 parties de gaz oxygène; d'où il résulte que l'équivalent du plomb doit être représenté par le nombre 1294,498.

L'oxyde de mercure HgO est formé, d'après l'analyse de MM. Erdmann et Marchand, de 92,596 de mercure et de 7,404 d'oxygène. L'équivalent du mercure est donc 1250,6, mais nous adoptons 1250 qui est un multiple de l'équivalent de l'hydrogène.

Équivalent de l'argent.

69,098 de chlorure de potassium précipitent 100 d'argent à l'état de chlorure d'argent. On calcule l'équivalent de ce métal par la proportion :

69,098 : 100 :: 932,14, éq. du chlorure de potassium : x
x = 1349, équivalent de l'argent.

Plusieurs chimistes ont adopté le nombre 1350.

Équivalent de l'hydrogène pris pour unité.

Si, au lieu de représenter l'équivalent de l'oxygène par 100, on suppose que celui de l'hydrogène est égal à 1, on remarque, d'après les travaux de Proust, de M. Dumas et d'autres chimistes, que les équivalents d'un certain nombre de corps sont des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène.

M. Dumas a entrepris, dans un mémoire remarquable (1) par les vues élevées qu'il renferme, une révision générale des équivalents des corps simples; il a étudié en outre, avec un soin extrême, les relations qui se manifestent entre les chiffres représentant les équivalents des corps simples, celui de l'hydrogène étant pris pour unité.

Les équivalents de tous les corps simples sont-ils des multiples de celui de l'hydrogène par des nombres entiers? Telle est la première question étudiée par M. Dumas.

Deux équivalents font exception à la règle de Proust : ce sont ceux du chlore et du cuivre. En effet, M. Dumas s'est assuré par des expériences d'une grande perfection que 108 grammes d'argent ont exigé, pour se convertir en chlorure, 35gr,5 de chlore : ce résultat est d'accord avec les analyses de MM. Pelouze, Maumené et de Marignac.

(1) *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XLV, p. 710.

Les recherches entreprises pour fixer l'équivalent du cuivre le placent entre 31 et 32.

La loi de Proust n'est donc pas absolue, et ne s'applique pas au chlore et au cuivre.

M. Dumas a formulé son opinion sur la théorie de Proust par la proposition suivante : *Les équivalents des corps simples sont presque tous des multiples par des nombres entiers de l'équivalent de l'hydrogène pris pour unité; néanmoins, lorsqu'il s'agit du chlore au moins, l'unité à laquelle il convient de le comparer est égale à* 0,5 *seulement de l'équivalent de l'hydrogène.*

Existe-t-il des corps simples dont les équivalents soient entre eux en poids, comme 1 : 1, ou comme 1 : 2 ? Ces rapports existent d'une manière évidente pour un grand nombre d'équivalents ; ainsi, M. Dumas a prouvé, par des expériences difficiles et ingénieuses, que le molybdène et le tungstène, liés par des analogies étroites, ont pour équivalents, le premier, 48, et le second, 92. L'équivalent de l'oxygène étant représenté par 8, celui du soufre est exprimé par 16.

Il existe donc entre ces équivalents le rapport simple de 1 : 2.

D'autres équivalents sont tout à fait semblables, tels sont le manganèse et le chrome, dont les équivalents sont représentés par 26.

Étant donnés trois corps simples appartenant à la même famille naturelle, l'équivalent du corps intermédiaire est souvent égal à la demi-somme des équivalents des deux corps extrêmes. Ainsi, 16 + 64, équivalents du soufre et du tellure, donnent 80, dont la moitié 40 représente à très peu près l'équivalent du sélénium. 20 + 68, équivalents du calcium et du baryum, donnent 88, dont la moitié 44 représente l'équivalent du strontium ; mais

cette comparaison ne donne pas toujours des relations aussi nettes, même pour les corps dont les affinités sont très étroites, tels que le chlore, le brome et l'iode. En effet, il résulte des expériences de M. Dumas que l'équivalent du brome n'est pas la demi-somme des équivalents du chlore et de l'iode.

Existe-t-il, dans la génération des nombres qui représentent les équivalents des corps simples appartenant à la même famille naturelle, quelques lois analogues à celles que l'on observe dans la génération des nombres qui représentent les équivalents de certains radicaux organiques de la même série naturelle ? Si l'on considère les radicaux de la série naturelle des éthers, on établit les relations suivantes :

C^2H^3	15	$C^{12}H^{13}$......	85
C^4H^5	29	$C^{14}H^{15}$......	99
C^6H^7	43	$C^{16}H^{17}$......	113
C^8H^9	57	$C^{18}H^{19}$......	127
$C^{10}H^{11}$	71	$C^{20}H^{21}$......	141, etc.

L'équivalent du premier de ces corps est égal à 15, celui du second à 29, celui du troisième à 43, et ainsi de suite. En ajoutant 14 à l'équivalent qui précède, on forme l'équivalent de celui qui suit ; cette série forme donc une progression ascendante par différence, dont la raison est 14.

Si l'on compare entre eux des corps simples appartenant à la même famille naturelle, on observe la même progression. Prenons, comme exemple, le groupe formé par le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Les éqnivalents de ces quatre corps sont représentés par 19, 35,5, 80 et 117. Ces quatre chiffres sont liés entre eux, comme on peut le voir, par les nombres suivants :

19...........................	Fluor.
$19 + 16,5 = 35,5$.............	Chlore.
$19 + 33 + 28 = 80$...........	Brome.
$38 + 33 + 56 = 127$..........	Iode.

L'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, dont les équivalents sont exprimés par 14, 31, 75, 208, présentent les rapports suivants :

14	Azote.
14 + 17 = 31.................	Phosphore.
14 + 17 + 44 = 75...........	Arsenic.
14 + 17 + 88 = 119...........	Antimoine.
14 + 17 + 176 = 207..........	Bismuth.

Des relations analogues s'observent :

1° Entre le carbone, le bore, le silicium et le zirconium ;

2° Entre l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure ;

3° Entre le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et le plomb ;

4° Entre le lithium, le sodium et le potassium.

M. Dumas a donné d'autres exemples pour démontrer que l'on retrouve dans les familles naturelles fournies par les métaux les analogies que l'on observe entre les familles des métalloïdes et des radicaux organiques.

Voici quelques équivalents chimiques qui sont des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène :

Hydrogène..............	1	Fer......................	28
Carbone.................	6	Phosphore...............	32
Oxygène.................	8	Zinc.....................	32
Magnésium..............	12	Uranium..................	60
Azote....................	14	Brome....................	80
Soufre...................	16	Arsenic..................	75
Calcium..................	20	Mercure..................	100
Sodium..................	23	Argent...................	108

TABLE DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

OXYGÈNE O = 100.

Corps simples.	Symbole.	Équivalents.	Combinaisons.	Formules.	Équivalents.
Arsenic....	As	937,50	Acide arsénieux.........	AsO^3	1237,50
			— arsénique	AsO^5	1437,50
			Hydrogène arsénié......	AsH^3	975,00
			Chlorure d'arsenic.......	$AsCl^3$	2267,10
			Bisulfure d'arsenic	AsS^2	1337,50
			Trisulfure d'arsenic......	AsS^3	1537,50
			Pentasulfure d'arsenic....	AsS^5	1937,50
Azote......	Az	175,00	Protoxyde d'azote	AzO	275,00
			Bioxyde d'azote.........	AzO^2	375,00
			Acide azoteux..........	AzO^3	475,00
			— hypoazotique......	AzO^4	575,00
			— azotique	AzO^5	675,00
			Cyanogène.............	C^2Az	325,00
			Ammoniaque...........	AzH^3	212,50
Bore	B	136,15	Acide borique	BO^3	436,15
Brome.....	Br	1000,00	Acide bromique.........	BrO^5	1500,00
			— bromhydrique.....	HBr	1012,50
Carbone....	C	75,00	Oxyde de carbone.......	CO	175,00
			Acide carbonique	CO^2	275,00
			Hydrogène protocarboné..	C^2H^4	200,00
			— bicarboné	C^4H^4	350,00
Chlore.....	Cl	443,20	Acide hypochloreux......	ClO	543,20
			— chloreux	ClO^3	743,20
			— hypochlorique	ClO^4	843,20
			— chlorique.........	ClO^5	943,20
			— perchlorique	ClO^7	1143,20
			— chlorhydrique	HCl	455,70
Fluor......	Fl	235,43			
Hydrogène..	H	12,50	Eau.................	HO	112,50
			Bioxyde d'hydrogène.....	HO^2	212,50
Iode.......	I	1586,00	Acide iodeux...........	IO^3	1886,00
			— hypoiodique.......	IO^4	1986,00
			— iodique	IO^5	2086,00
			— heptaiodique	IO^7	2286,00
			— iodhydrique.......	HI	1598,50
Phosphore..	Ph	400,00	Oxyde rouge de phosphore.	Ph^2O	900,00
			Acide hypophosphoreux...	PhO	500,00
			— phosphoreux	PhO^3	700,00
			— phosphorique......	PHO^5	900,00
			Phosphure d'hydrogène gazeux	PhH^3	437,50
			Protochlorure de phosphore.	$PhCl^3$	1729,60
			Perchlorure de phosphore..	$PhCl^5$	2616,00
Sélénium...	Se	495,28			
Silicium....	Si	266,74			
Soufre	S	200,00	Acide hyposulfureux.....	S^2O^2	600,00
			— sulfhyposulfurique..	S^3O^5	1100,00

Corps simples.	Symbole.	Équivalents.	Combinaisons.	Formules.	Équivalents.
Soufre.....	S	200,00	Acide hyposulfurique bisulfuré..........	S^4O^5	1300,00
			— sulfureux.........	SO^2	400,00
			— hyposulfurique.....	S^2O^5	900,00
			— sulfurique........	SO^3	500,00
			— sulfhydrique.......	HS	212,50
Aluminium..	Al	170,90	Alumine..............	Al^2O^3	641,80
Antimoine ..	Sb	806,45	Oxyde d'antimoine	Sb^2O^3	1912,90
Argent.....	Ag.	1350,00	Sous-oxyde d'argent	Ag^2O	2800,00
			Protoxyde d'argent	AgO	1450,00
			Bioxyde d'argent........	AgO^2	1550,00
			Chlorure d'argent.......	AgCl	1793,20
Baryum....	Ba	858,00	Baryte...............	BaO	958,00
Bismuth....	Bi	1330,38	Oxyde de bismuth.......	Bi^2O^3	2960,76
Cadmium...	Cd	696,77			
Calcium....	Ca	250,00	Chaux...............	CaO	350,00
Cérium	Ce	590,80			
Chrome....	Cr	328,50	Protoxyde de chrome.....	CrO	428,50
			Sesquioxyde de chrome...	Cr^2O^3	957,00
			Acide chromique........	CrO^3	628,50
Cobalt......	Cb	369 00	Protoxyde de cobalt	CbO	469,00
			Sesquioxyde de cobalt....	Cb^2O^3	1038,00
Cuivre.....	Cu	396,60	Protoxyde de cuivre	Cu^2O	893,20
			Bioxyde de cuivre.......	CuO	496,60
			Peroxyde de cuivre......	CuO^2	596,60
Étain......	Sn	735,29	Protoxyde d'étain	SnO	835,29
			Acide stannique.........	SnO^2	935 29
Fer	Fe	350,00	Protoxyde de fer........	FeO	450,00
			Peroxyde de fer.........	Fe^2O^3	1000,00
Glucinium ..	Gl	87,12			
Iridium	Ir	1232,08			
Lanthane...	La	588,30			
Lithium....	Li	80,33			
Magnésium .	Mg	150,00	Magnésie..............	MgO	250,00
Manganèse..	Mn	344,70	Protoxyde de manganèse..	MnO	444,70
			Oxyde rouge de manganèse.	Mn^3O^4	1434,10
			Sesquioxyde de manganèse.	Mn^2O^3	989,40
			Bioxyde de manganèse...	MnO^2	544,70
			Acide manganique.......	MnO^3	644,70
			— permanganique	Mn^2O^7	1389,40
Mercure....	Hg	1250,00	Protoxyde de mercure....	Hg^2O	2600,00
			Deutoxyde de mercure....	HgO	1350,00
Molybdène..	Mb	575,83			
Nickel.....	Ni	369,75			
Or........	Au	1227,80			
Osmium....	Os	1242,62			
Palladium. .	Pd	665,47			
Platine.....	Pt	1232,00			

Corps simples.	Symbole.	Équivalents.	Combinaisons.	Formules.	Équivalents.
			Sous-oxyde de plomb....	Pb^2O	2689,00
Plomb.....	Pb	1294,50	Protoxyde de plomb.....	PbO	1394,50
			Peroxyde de plomb......	PbO^2	1494,50
			Sous-oxyde de potassium..	K^2O	1080,00
Potassium..	K	490,00	Potasse...............	KO	590,00
			Peroxyde de potassium...	KO^3	790,00
Rhodium...	Rh	651,96			
Ruthénium..	Ru	651,96			
Sodium....	Na	287,20	Soude.................	NaO	387,20
Strontium..	St	548,00	Strontiane.............	StO	648,00
Tantale....	Ta	1331,15			
Tellure.....	Te	801,76			
Thorium...	Th	743,86			
Titane.....	Ti	314,70			
Tungstène..	Tu	1188,36			
Uranium...	U	750,00			
Vanadium..	Va	855,84			
Yttrium....	Y	402,31			
Zinc......	Zn	403,00	Oxyde de zinc...	ZnO	503,00
Zirconium..	Zr	419,73			

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES DES COMBINAISONS SALINES LES PLUS IMPORTANTES.

Noms des sels.	Formules.	Équivalents.	Base.	Acide.	Eau.
Acétate neutre de cuivre	$CuO,C^4H^3O^3,HO$	1246,60	496,60	637,50	112,50
— bibasique de cuivre	$2(CuO)C^4H^3O^3,6HO$	2305,70	993,20	637,50	675,00
— neutre de plomb	$PbO,C^4H^3O^3$	2032,00	1394,50	637,50	
— tribasique de plomb	$3(PbO),C^4H^3O^3$	4821,00	4183,50	637,50	
— neutre de potasse	$KO,C^4H^3O^3$	1227,50	590,00	637,50	
— de soude	$NaO,C^4H^3O^3$	1024,70	387,20	637,50	
Biarséniate de potasse	$KO,AsO^5,2HO$	2252,50	590,00	1437,50	225,00
Arséniate neutre de soude	$2(NaO)AsO^5,27HO$	5249,40	574,40	1437,50	3037,50
Arsénite de potasse	$2KO,AsO^3$	2417,50	1180,00	1237,50	
Biborate de soude	$NaO,2BO^3,10HO$	2384,50	387,20	872,30	1125,00
Bromate de potasse	KO,BrO^5	2090,00	590,00	1500,00	
Bromure d'argent	$AgBr$	2350,00	1350,00	1000,00	
— de potassium	KBr	1490,00	490,00	1000,00	
Sesquicarbonate d'ammoniaque	$2AzH^3,3CO^2,2HO$	1475,00	425,00	825,00	225,00
Carbonate de magnésie basique	$4MgO,3CO^2,4HO$	2275,00	1000,00	825,00	450,00
— de potasse	KO,CO^2	865,00	590,00	275,00	
Bicarbonate de de potasse	$KO,2CO^2$	1140,00	590,00	550,00	
Carbonate de soude	$NaO,CO^2,10HO$	1787,20	387,20	275,00	1125,00
Bicarbonate de soude	$NaO,2CO^2,HO$	1049,70	387,20	550,00	112,50
Chlorate de potasse	KO,ClO^5	1533,20	590,00	943,20	
Perchlorate de potasse	KO,ClO^7	1733,20	590,00	1143,20	
Hypochlorite de chaux	CaO,ClO	893,20	350,00	543,20	
— de potasse	KO,ClO	1133,20	590,00	543,20	
— de soude	NaO,ClO	930,40	387,20	543,20	
Chlorhydrate d'ammoniaque	AzH^3,HCl	668,20	212,50	455,70	
Protochlorure d'antimoine	Sb^2Cl^3	2942,50	1612,90	1329,60	
Perchlorure d'antimoine	Sb^2Cl^5	3828,90	1612,90	2216,00	
Chlorure d'argent	$AgCl$	1793,20	1350,00	443,20	
— de baryum	$BaCl$	1301,20	858,00	443,20	
— de calcium	$CaCl$	693,20	250,00	443,20	
Protochlorure d'étain	$SnCl$	1178,49	735,29	443,20	
Bichlorure d'étain	$SnCl^2$	1621,69	735,29	886,40	
Protochlorure de fer	$FeCl$	793,20	350,00	443,20	
Perchlorure de fer	Fe^2Cl^3	2029,60	700,00	1329,60	
Chlorure de magnésium	$MgCl$	593,20	150,00	443,20	
Protochlorure de manganèse	$MnCl$	787,90	344,70	443,20	
— de mercure	Hg^2Cl	2943,20	2500,00	443,20	
Bichlorure de mercure	$HgCl$	1693,20	1250,00	443,20	
Perchlorure d'or	Au^2Cl^3	3785,20	2458,32	1329,60	
Bichlorure de platine	$PtCl^2$	2118,40	1232,00	886,40	

Noms des sels.	Formules.	Équivalents.	Base.	Acide.	Eau.
Chlorure de plomb.......	$PbCl$..............	1737,70	1294,50	443,20	
— de potassium.....	KCl..............	933,20	490,00	443,20	
— de sodium.......	$NaCl$..............	730,40	287,20	443,20	
Chromate de plomb......	PbO,CrO^3..........	2023,00	1394,50	628,50	
— neutre de potasse....	KO,CrO^3..........	1218,50	590,00	628,50	
Bichromate de potasse....	$KO,2CrO^3$..........	1847,00	590,00	1257,00	
Cyanhydrate d'ammoniaque	AzH^3,HCy..........	550,00	212,50	337,50	
Cyanure d'argent.......	$AgCy$..............	1675,00	1350,00	325,00	
— de mercure........	$HgCy$..............	1575,00	1250,00	325,00	
— de potassium.......	KCy..............	815,00	490,00	325,00	
— de fer et de potassium	FeK^2Cy^3..........	2305,00	1330,00	975,00	
Hyposulfite de potasse....	KO,S^2O^2HO........	1302,50	590,00	600,00	112,50
— de soude..........	$NaO,S^2O^2,5HO$......	1549,70	387,20	600,00	562,50
Iodate de potasse.......	KO,IO^5..........	2676,00	590,00	2086,00	
Iodure d'argent.........	AgI..............	2936,00	1350,00	1586,00	
Protoiodure de fer.......	FeI..............	1936,00	350,00	1586,00	
— de mercure........	Hg^2I..............	4086,00	2500,00	1586,00	
Biiodure de mercure......	HgI..............	2836,00	1250,00	1586,00	
Iodure de plomb........	PbI..............	2880,50	1294,50	1586,00	
— de potassium.......	KI..............	2076,00	490,00	1586,00	
Manganate de potasse....	KO,MnO^3..........	1234,70	590,00	644,70	
Permanganate de potasse.	KO,Mn^2O^7..........	1979,40	590,00	1389,40	
Nitrate d'ammoniaque....	AzH^3,HO,AzO^5......	1000,00	212,50	675,00	112,50
— d'argent..........	AgO,AzO^5..........	2125,00	1450,00	675,00	
— de baryte..........	BaO,AzO^5..........	1633,00	958,00	675,00	
— de chaux..........	CaO,AzO^5..........	1025,00	350,00	675,00	
— de bioxyde de cuivre.	$CuO,AzO^5,4HO$......	1621,60	496,60	675,00	450,00
— de magnésie.......	MgO,AzO^5..........	925,00	250,00	675,00	
— de protoxyde de merc.	$Hg^2O,AzO^5,2HO$.....	3500,00	2600,00	675,00	225,00
— de bioxyde de mercure	$HgO,AzO^5,2HO$......	2250,00	1350,00	675,00	225,00
— de plomb..........	PbO,AzO^5..........	2069,50	1394,50	675,00	
— de potasse.........	KO,AzO^5..........	1265,00	590,00	675,00	
— de soude..........	NaO,AzO^5..........	1062,20	387,20	675,00	
— de strontiane.......	StO,AzO^5..........	1323,00	648,00	675,00	
Nitrite de potasse........	KO,AzO^3..........	1065,00	590,00	475,00	
Oxalate d'ammoniaque....	$AzH^3,C^2O^3,2HO$.....	887,50	212,50	450,00	225,00
— de potasse.........	KO,C^2O^3HO........	1152,50	590,00	450,00	112,50
Bioxalate de potasse.....	$KO,2(C^2O^3)3HO$.....	1827,50	590,00	900,00	337,50
Phosphate neutre d'ammoniaque.............	$2(AzH^3)PhO^5,3HO$...	1662,50	425,00	900,00	337,50
— neutre de potasse...	$2(KO),PhO^5,HO$.....	2192,50	1180,00	900,00	112,50
— neutre de soude.....	$2(NaO)PhO^5,25HO$...	4486,90	774,40	900,00	2812,50
Sulfate neutre d'alumine...	$Al^2O^3,3SO^3$........	2141,80	641,80	1500,00	
— d'alumine et de potasse	$(KO,SO^3)(Al^2O^3,3SO^3)24HO$	5931,80	1231,80	2000,00	2700,00
— d'ammoniaque......	AzH^3,HO,SO^3.......	825,00	212,50	500,00	112,50
— de baryte..........	BaO,SO^3..........	1458,00	958,00	500,00	
— de chaux hydraté....	$CaO,SO^3,2HO$......	1075,00	350,00	500,00	225,00
— de bioxyde de cuivre.	$CuO,SO^3,5HO$......	1559,10	496,60	500,00	562,50

Noms des sels.	Formules.	Equivalents.	Base.	Acide.	Eau.
Sulfate de protoxyde de fer.	FeO,SO^3	950,00	450,00	500,00	
— de magnésie	MgO,SO^3...........	750,00	250,00	500,00	
— de prot. de manganèse.	MnO,SO^3...........	944,70	444,70	500,00	
— de prot. de mercure..	Hg^2O,SO^3..........	3100,00	2600,00	500,00	
— de bioxyde de mercure	HgO,SO^3	1850,00	1350,00	500,00	
— de plomb..........	PbO,SO^3	1894,50	1394,50	500,00	
— de potasse.........	KO,SO^3	1090,00	590,00	500,00	
— de soude	$NaO,SO^3,10HO$	2012,20	387,20	500,00	1125,00
— de zinc	$ZnO,SO^3,7HO$	1790,50	503,00	500,00	787,50
Sulfite de potasse.......	KO,SO^2	990,00	590,00	400,00	
— de soude.	$NaO,SO^2,10HO$	1912,20	387,20	400,00	1125,00
Sulfhydrate d'ammoniaque.	AzH^3,HS	425,00	212,50	212,50	
Monosulfure de calcium...	CaS..............	450,00	250,00	200,00	
— de potassium.......	KS...............	690,00	490.00	200,00	
— de sodium.........	NaS..	487,20	287,20	200,00	
Tartrate d'antim. et de potasse...............	$KO,Sb^2O^3,C^8H^4O^{10}$...	4152,90	2502,90	1650,00	
Bitartrate de potasse.....	$KO,HO,C^8H^4O^{10}$.....	2352,50	590,00	1650,00	112,50

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

PREMIÈRE PARTIE.

DEUXIÈME PARTIE.

ANALYSE DES GAZ.

TROISIÈME PARTIE.

DOSAGE DES MÉTALLOÏDES PAR LES LIQUEURS TITRÉES.

QUATRIÈME PARTIE.

SUBSTANCES MÉTALLIQUES.

CINQUIÈME PARTIE.

MATIÈRES ORGANIQUES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

A

MONSIEUR DUMAS,

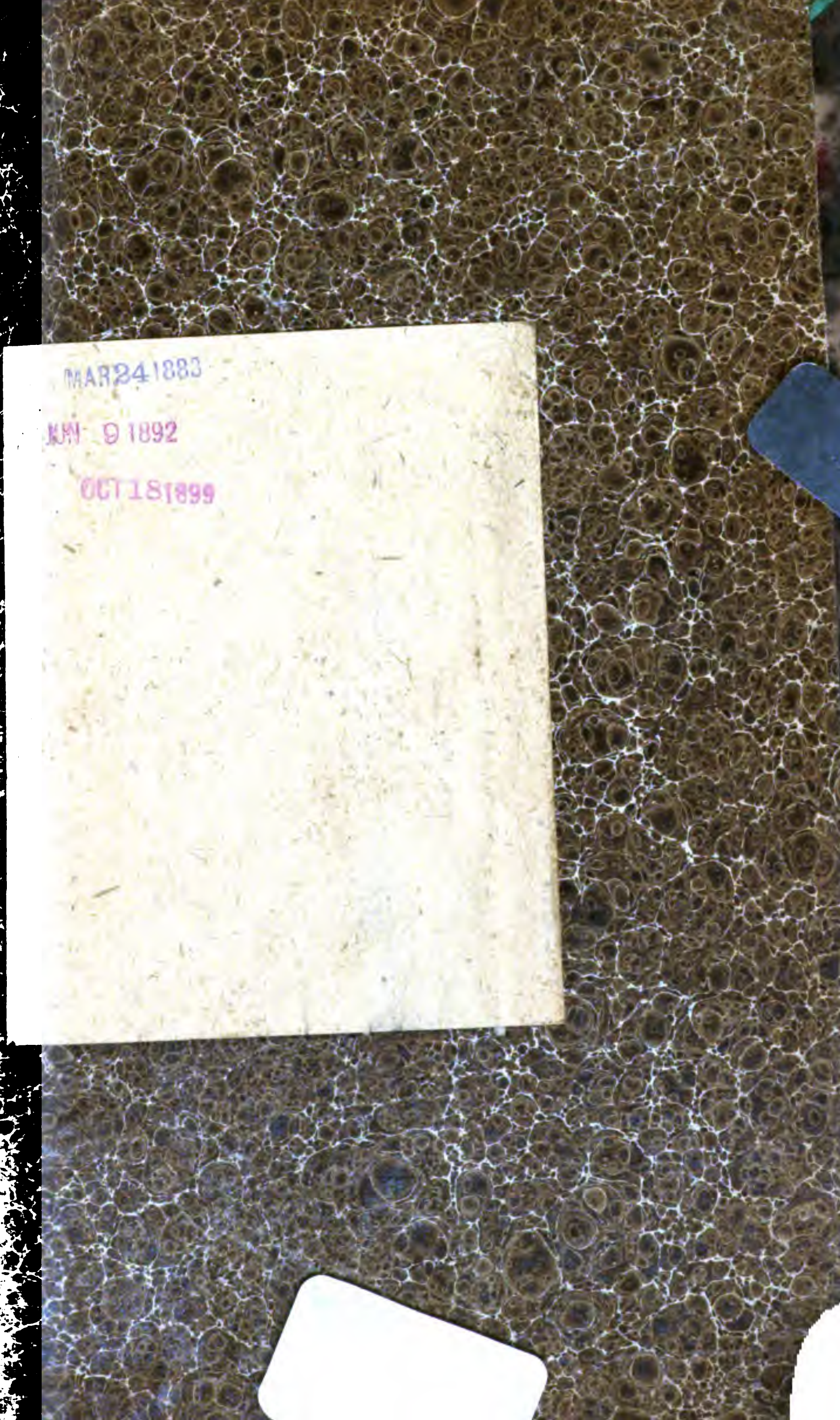
SÉNATEUR,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Hommage de reconnaissance et de respectueux attachement,

POGGIALE.






Chem 708.58
Traite d'analyse chimique par la m
Cabot Science
003384909
3 2044 091 931 196